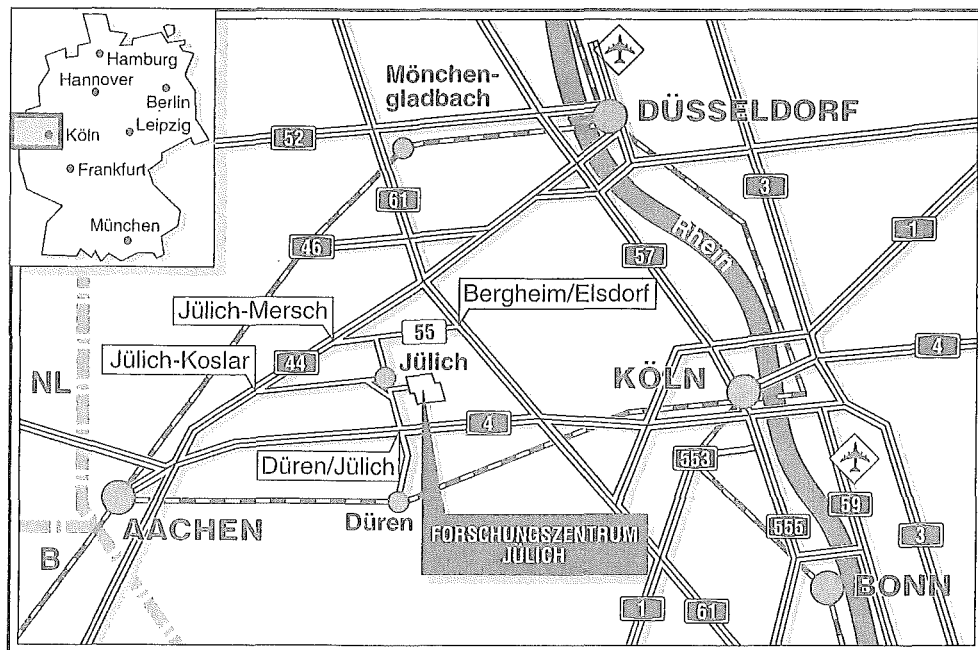


Institut für Energieverfahrenstechnik

**Charakterisierung von Nanometer-
Partikeln mit Hilfe elektrochemischer
in-situ Rastertunnelmikroskopie**

Norbert Breuer



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3100

ISSN 0944-2952

Institut für Energieverfahrenstechnik Jül-3100

D5 (Diss. Universität Bonn)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833 556-70 kfa d

Charakterisierung von Nanometer- Partikeln mit Hilfe elektrochemischer in-situ Rastertunnelmikroskopie

Norbert Breuer

Abstract

The structure and electrochemical behaviour of metal clusters have been characterised with in-situ electrochemical Scanning Tunneling Microscopy (STM). An STM has been redesigned for this purpose, so that it is capable of imaging electrode surfaces while controlling their electrochemical potential. Atomic resolution of the surface was achieved and time-resolved structural processes were monitored. High-oriented pyrolytic graphite (HOPG) and flame annealed gold surfaces were used as substrates. Platinum and palladium clusters were either deposited electrochemically or by adhesion of a colloidal solution (e.g. dip-coating) or by generating single clusters with the tunneling tip. These three different methods generate metal structures with different degrees of complexity.

After a summary of the theoretical background concerning in-situ STM and metal clusters, the experimental set-up is described.

Structural and electrochemical properties of the substrates are presented first. It is demonstrated that the surface roughness of HOPG can be reproducibly controlled by electrochemical and thermal oxidation.

Electrochemically deposited platinum forms a heterogeneous structure consisting of agglomerates of clusters with a broad size distribution. More regular structures are generated by the adhesion of colloids from a colloidal solution. The colloids are covered with a ligand shell and exhibit a narrow size distribution. The interaction between the tunneling tip and the surface leads to a rearrangement of the metal clusters on the HOPG surface. The interaction force can be compensated by forming a metal network on the surface or by the creation of defects in the substrate. By utilising the interaction between the tip and the surface, the tip was used as a nanostructuring tool. It is demonstrated that it is possible to create holes in graphite surfaces and to deposit platinum structures in these defects in the presence of a solution, which contains platinum ions. These results are compared to those reported for the generation of single silver and copper clusters. A model for the tip induced deposition process is proposed.

Colloids stabilised with a ligand shell were electrochemically characterised by cyclic voltammetry. A shift in the platinum oxide reduction potential and a decrease in the hydrogen adsorption charge with the number of potential sweeps is indicative for an aging process. Measurements with an in-situ STM showed that this aging is not related with a change in the size or the position of the clusters. It is shown that the potential for the electrooxidation of adsorbed CO does not depend on cluster size. The CO-oxidation is influenced by the ligand shell, giving rise to two additional oxidation peaks.

The mean cluster size of the colloids via STM measurements was found to be larger than those measured by a TEM technique. This difference correlates well with the length of the alkyl chains in the tetraalkylammonium adsorbate. This observation can be explained by

assuming that TEM only measures the metal core of the colloids, whereas STM images the surface of the ligand shell around the clusters.

The ability to image long organic molecules with the STM is also used to distinguish between platinum and graphite structures on the surface. It is demonstrated that the specific adsorption of octadecanethiol causes an increase in the observed height of the platinum structures. Since this increase strongly depends on the tunneling resistance, a method was developed to translate a chemical property into a structural property, which can be recorded with the STM.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Rastertunnelmikroskopie	5
2.1.1. Grundlagen des Tunnelprozesses	5
2.1.2. Tunnelspektroskopie	11
2.1.3. Tunnelmikroskopie im Elektrolyten.....	12
2.1.4. Entwicklung und Möglichkeiten der Tunnelmikroskopie.....	14
2.2. Grundlagen der zyklischen Voltametrie	24
2.3. Die Elektrochemie von Metallpartikeln.....	25
2.3.1. Metallabscheidung.....	25
2.3.2. Reaktivität von Metallpartikeln.....	28
2.3.3. Die Elektrochemie unter der Tunnelspitze	30
3. Experimenteller Aufbau	33
3.1. Aufbau des in-situ Tunnelmikroskops	33
3.1.1. Das Delta-Phi Rastertunnelmikroskops.....	33
3.1.2. Das PSI Rastertunnelmikroskop.....	38
3.2. Präparation der Tunnelspitzen	40
3.2.1. Ätzen der Tunnelspitzen.....	40
3.2.2. Isolierung der Tunnelspitzen	41
3.3. Elektrochemischer Meßaufbau	43
3.3.1. Präparation der Proben, des Elektrolyten und der Referenzelektroden	45
3.4. Nomenklatur der Bildunterschriften	47
4. Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse	49
4.1. Charakterisierung der verwendeten Substrate.....	49
4.1.1. Graphit.....	49
4.1.2. Gold	59
4.1.3. Platin.....	63

4.2. Elektrochemische Platinabscheidung auf Graphit	69
4.3. Metallkolloide.....	84
4.3.1. Elektrochemische Charakterisierung von Metallkolloiden.....	85
4.3.2. Strukturelle Charakterisierung von Metallkolloiden.....	108
4.4. Isolierte Nanostrukturen auf Graphitoberflächen	122
4.4.1. Erzeugung isolierter Nanostrukturen	122
4.4.2. Überlegungen zur elektrochemischen Charakterisierung lokalisierter Platinstrukturen.....	133
5. Zusammenfassung und Ausblick.....	137
Anhang	142
A.1 Tabelle der Abkürzungen für physikalisch-chemische Größen.....	142
A.2 Tabelle der verwendeten Akronyme	143
A.3 Literaturverzeichnis	144
A.4 Publikationen	159

1. Einleitung

Metallpartikel mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern sind sowohl für die Grundlagenforschung als auch für technische Anwendungen interessant. Als mesoskopisches System läßt sich an ihnen der Übergang zwischen atomaren Stoffeigenschaften und Festkörpereigenschaften studieren [1]. In der Technik sind Cluster beispielsweise als erste Stufe der Metallabscheidung wichtig oder sie finden wegen ihres hohen Oberflächen- zu Volumenverhältnisses in der heterogenen Katalyse Verwendung. Im Bereich der Informationstechnologie wird ihre mögliche Anwendung als Quantenpunkte erforscht [2, 3].

Ein Beispiel für die Anwendung in der heterogenen Katalyse stellt die Brennstoffzelle dar. In ihr wird die freie Verbrennungsenthalpie eines Brennstoffs direkt in eine elektrische Spannung umgewandelt [4, 5]. Gegenüber der konventionellen Elektrizitätserzeugung, die über den Umweg der Wärmeerzeugung verläuft, besitzt diese direkte elektrochemische Umwandlung einen wesentlich höheren theoretischen Wirkungsgrad. Das Prinzip der Brennstoffzelle ist seit über 150 Jahre bekannt und schon 1894 wies Ostwald auf den sehr hohen theoretischen Wirkungsgrad hin [6]. Die erreichten Leistungsdichten blieben jedoch gering und so wurde die Brennstoffzelle lange Zeit als erstrebenswertes aber technisch nicht zu realisierendes Energieumwandlungssystem betrachtet. In den letzten Jahren gelang durch Fortschritte in den Materialwissenschaften ihre technische Realisierung und heute ist ihr Einsatz im Kraftwerksbetrieb oder im Straßen- und Schienenverkehr in greifbare Nähe gerückt.

Es gibt mehrere Typen von Brennstoffzellen, die sich unter anderem durch ihre Betriebstemperaturen voneinander unterscheiden. Eine Art, an deren Weiterentwicklung im Institut für Energieverfahrenstechnik gearbeitet wird, ist die sogenannte Niedertemperaturbrennstoffzelle mit Betriebstemperatur zwischen 60°C und 90°C [7-10]. An der Elektroden/ Elektrolytgrenzfläche werden Edelmetalle als Katalysatoren verwendet. Diese werden aus Kostengründen in Form von nanodispersen Clustern auf ein Trägermaterial, wie zum Beispiel Graphit, aufgebracht. Beim Betrieb der Niedertemperaturbrennstoffzelle treten zwei Probleme auf: Die Adsorption von Katalysatorgiften, wie z.B. Kohlenmonoxid, die sogenannte Vergiftung und die Änderung der Katalysatorstruktur, die sogenannte Alterung. Bei der Vergiftung wird die freie Katalysatoroberfläche kontinuierlich durch das Adsorbat verkleinert, bis die Zellspannung einen Wert erreicht, an dem die Katalysatorgifte oxidiert werden. Das hiermit verbundene Abfallen der Zellspannung senkt den Wirkungsgrad der Zelle. Auch durch die Alterung verringert sich die freie

Katalysatoroberfläche und damit die Leistungsdichte der Zelle [11]. Unter wirtschaftlichen Aspekten bedeutet dies eine Verkürzung der Lebensdauer oder eine Erhöhung der notwendigen Katalysatorbelegung.

Die Entwicklung einer optimalen Elektrode für die Niedertemperaturbrennstoffzelle ist deshalb auf zwei Ziele ausgerichtet. Die Katalysatorpartikel sollten strukturell stabil sein und eine hohe Kohlenmonoxid-Toleranz besitzen. Als freie Parameter für die Optimierung können die chemische Zusammensetzung und die Struktur der Partikel, also insbesondere der Partikeldurchmesser, variiert werden. Von einer Verringerung der Partikelgröße erwartet man sich nicht nur ein verbessertes Oberflächen- zu Volumenverhältnis, sondern man hofft auch auf verbesserte elektrochemische Eigenschaften. Für den Einfluß der Partikelgröße auf die Oberflächenaktivität (sogenannter Particle Size Effect) gibt es einige Beispiele [12-15]. Das theoretische Verständnis über diesen Einfluß ist zur Zeit aber nur in groben Zügen gegeben [16].

Der Zusammenhang zwischen Clustergröße und Reaktivität läßt sich in die allgemeinere Fragestellung der Auswirkung der Oberflächenstruktur auf die Oberflächenreaktivität einbetten. Da in manchen Fällen die Oberflächenstruktur ihrerseits durch die ablaufenden Reaktionen verändert wird, kann man von einer Wechselwirkung zwischen den Aspekten Struktur und Reaktivität sprechen. Diese Wechselwirkung ist Kontext vieler Arbeiten, die in den letzten Jahren in der Oberflächenwissenschaft¹ durchgeführt worden sind. Als Modellsysteme werden neben mesoskopischen Partikeln vor allem Einkristalloberflächen untersucht.

Die Elektrochemie, hat mit dem Parameter des Elektrodenpotentials einen prädestinierten Zugang zu dieser Fragestellung [17]. Durch das Elektrodenpotential lassen sich Reaktionskonstanten und Gleichgewichtskonstanten exponentiell variieren. Gleichzeitig ist der über die Elektrode fließende Strom eine leicht meßbare Größe, die mit dem Stoffumsatz an der Oberfläche korreliert.

Zur experimentellen Bestimmung des Zusammenhangs zwischen Oberflächenstruktur und Reaktivität bedarf es sowohl der Messung von elektrochemischen als auch von strukturellen Oberflächeneigenschaften. Zur Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften stehen außer den rein elektrochemischen Meßmethoden, die auf der Messung der Strom- Spannungsbeziehung beruhen, auch diverse spektroskopische Methoden wie Infrarot- und Ramanspektroskopie, differentielle elektrochemische Massenspektroskopie (DEMS) sowie Methoden der nichtlinearen Optik (Summen- und Differenzfrequenzerzeugung) und die Röntgenabsorptionspektroskopie (EXAFS²) zur Verfügung.

¹Der Begriff der "Oberflächenwissenschaft" als Übersetzung des englischen Begriffs "surface science" scheint insbesondere für diesen Aspekt angebrachter als die Begriffe "Oberflächenphysik" oder "Oberflächenchemie".

²EXAFS für Extended X-Ray Absorption Fine Structure.

Mittlerweile ist bei den Meßmethoden bezüglich der Sauberkeit ein Standard erreicht worden, der mit Meßbedingungen im Ultrahochvakuum (UHV) vergleichbar ist [18].

In dieser Arbeit liegt der Schwerpunkt auf der strukturellen Charakterisierung von Elektrodenoberflächen. Die strukturellen Untersuchungsmethoden lassen sich nach zwei Kriterien unterteilen. Das erste Kriterium berücksichtigt, ob die Untersuchung im Elektrolyten, unter Potentialkontrolle, also in-situ oder außerhalb des Elektrolyten zum Beispiel in einer UHV-Anlage und damit ex-situ erfolgt. Das zweite Kriterium unterscheidet zwischen direkt abbildenden Methoden und beugenden Methoden.

Für ex-situ Untersuchungen steht die breite Palette der aus der Oberflächenphysik bekannten Methoden zur Verfügung (siehe zum Beispiel [19]). Einige dieser Methoden, bei denen für die Oberflächencharakterisierung Elektronen- oder Atomstrahlen eingesetzt werden, können ausschließlich im Vakuum angewandt werden. Ein Manko aller ex-situ Methoden ist jedoch die Unsicherheit, ob die untersuchten Probeneigenschaften beim Transfer aus dem Elektrolyten erhalten bleiben. Da die Oberflächenstruktur im Elektrolyten durch das Potential bestimmt wird, ist die oft beobachtete Invarianz beim Transfer eher ein glücklicher Umstand als eine Selbstverständlichkeit.

In-situ Methoden müssen eine hohe Spezifität für die Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Elektrode besitzen. Dies beinhaltet, daß nur solche Wellen und Partikel zur Charakterisierung verwendet werden, die bis zur Grenzfläche vordringen können. Als Beugungsmethode kommt deshalb nur die Beugung von Photonen, wie zum Beispiel die Röntgenbeugung (XRD³) in Frage. Die Röntgenbeugung besitzt eine hervorragende Genauigkeit bei der Bestimmung der Gitterkonstanten von regelmäßigen Strukturen. Zur Untersuchung einzelner Defekte ist sie hingegen ungeeignet. Untersuchungen zur Reaktivität von Oberflächen haben aber gezeigt, daß gerade diese Defekte, die auf Festkörperoberflächen stets vorhanden sind, von ausschlaggebender Bedeutung für die Kinetik sind. Zur Untersuchung dieser Defekte oder, allgemeiner formuliert, von unregelmäßigen Strukturen haben sich im letzten Jahrzehnt die Rastersondenverfahren, wie zum Beispiel die Rastertunnelmikroskopie (STM für Scanning Tunneling Microscopy) und die Rasterkraftmikroskopie (AFM oder SFM für Atomic bzw. Scanning Force Microscopy) etabliert. Sie sind die einzigen Methoden, die eine atomare Auflösung von Oberflächen in-situ zulassen. Sie dienen nicht nur zur Abbildung von atomaren Details, sondern werden auch zur Charakterisierung von Elektrodenoberflächen bis in den Mikrometerbereich hinein eingesetzt. In vielen Fällen konnten rastersondenmikroskopische Messungen beim Verständnis von Oberflächenprozessen wichtige Informationen beisteuern (siehe Abschnitt 2.1.4).

Die vorliegende Arbeit ist in ein Programm zur Weiterentwicklung der Niedertemperaturbrennstoffzelle eingebunden. Ziel der Arbeit ist es, Änderungen in der Oberflächen-

³XRD für X-Ray Diffraction

topographie von Modellelektroden zu untersuchen. Als Modellelektroden bieten sich wegen der technischen Bedeutung Edelmetallpartikel (Platin und Palladium) an, die auf ein inertes Trägermaterial (Graphit oder Gold) aufgebracht sind. Zur Charakterisierung der Katalysatorpartikel wird ein in-situ Rastertunnelmikroskop eingesetzt, welches die Abbildung von Elektrodenoberflächen unter Potentialkontrolle ermöglicht.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: Im folgenden Kapitel werden zunächst die Grundlagen der Rastertunnelmikroskopie und die Besonderheiten bei ihrer Verwendung unter elektrochemischen Bedingungen beschrieben. Eine Literaturübersicht, soll die Möglichkeiten dieser Methode verdeutlichen. Im zweiten Teil des Kapitels wird dann auf die mit der Untersuchung von Metallpartikeln zusammenhängenden elektrochemischen Aspekte eingegangen.

Der experimentelle Aufbau der verwendeten Rastertunnelmikroskope und eines zur elektrochemischen Probencharakterisierung benutzten Meßplatzes wird im dritten Kapitel beschrieben.

Im vierten Kapitel folgt dann die Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse. Zunächst werden die verwendeten Substratmaterialien Graphit und Gold hinsichtlich ihrer strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften vorgestellt. Ein Abschnitt über die entsprechenden Eigenschaften einer polykristallinen Platinoberfläche soll den Vergleich mit den später an Platinclustern gewonnenen Ergebnissen ermöglichen. Als erste Möglichkeit, Platincluster auf Graphit aufzubringen, wurde die elektrochemische Metallabscheidung gewählt. An diesem System wird die Bedeutung einer guten Cluster- Substratwechselwirkung für die strukturelle Stabilität von Elektrodenoberflächen demonstriert. In der Arbeit wurden außerdem Platin- und Palladiumkolloide untersucht, die eine enge Größenverteilung besitzen. Diese Kolloide wurden sowohl hinsichtlich ihrer elektrochemischen als auch ihrer strukturellen Eigenschaften charakterisiert. Das Kapitel endet mit einem Abschnitt über die Nanostrukturierung von Graphitoberflächen. Mit dieser Methode lassen sich gezielt einzelne Cluster und Anordnungen von Clustern unter der Tunnelspitze erzeugen.

Das letzte Kapitel faßt die Ergebnisse der Arbeit zusammen und gibt einem kurzen Ausblick auf vielversprechende Fragestellungen, die sich aus den Ergebnissen dieser Arbeit ergeben.

2. Grundlagen

2.1. Rastertunnelmikroskopie

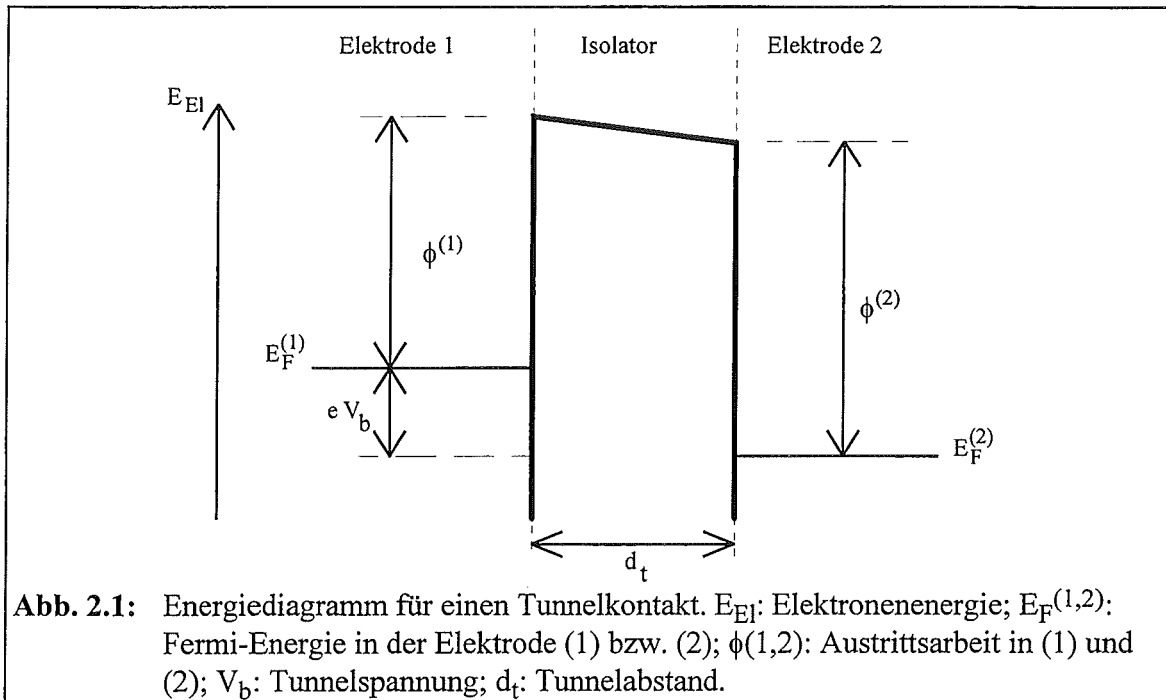
Die Rastertunnelmikroskopie wurde 1981 von G. Binnig und H. Rohrer entwickelt. Nach G. Binnig [20] ist es die Kombination zweier "Wirkungseinheiten", dem quantenmechanischen Tunnelprozeß und der Rasterbewegung einer Tunnelsonde, die es ermöglicht, die lokalen Informationen des Tunnelvorgangs zu einem Bild der Probenoberfläche zusammenzusetzen.

In diesem Abschnitt wird zunächst ein kurzer Überblick über die Grundlagen des quantenmechanischen Tunnelprozesses gegeben. Ausgehend von der eindimensionalen Tunneltheorie wird die räumliche Fokussierung des Tunnelprozesses erklärt und damit die Grundlage für eine Bildinterpretation gelegt. Nach dieser auf die Geometrie bezogenen Diskussion wird der Einfluß der Bandstruktur und des Transmissionsfaktors auf den Tunnelprozeß beschrieben. Der Abschnitt endet mit einem Überblick über die historische Entwicklung der Tunnelmikroskopie und einigen Beispielen aus den derzeitigen Einsatzgebieten.

2.1.1. Grundlagen des Tunnelprozesses

Befindet sich zwischen zwei elektrisch leitenden Elektroden eine dünne Isolatorschicht, wie zum Beispiel Vakuum oder ein Elektrolyt, so können Elektronen diese Potentialbarriere durchdringen. Dieser quantenmechanische Effekt wird als Tunnelprozeß bezeichnet.

Der Verlauf der potentiellen Energie in einem Tunnelkontakt ist in Abbildung 2.1 dargestellt. Liegt an einem solchen Tunnelkontakt eine Spannung an, dann fließt ein Strom zwischen beiden Elektroden. Nur Elektronen mit einer Energie zwischen den Fermi-Niveaus der beiden Elektroden können zu diesem Tunnelstrom beitragen.



Der Tunnelstrom I_t hängt von der angelegten Tunnelspannung V_b , dem Tunnelabstand d_t , den verwendeten Elektrodenmaterialien, der Geometrie des Kontakts und dem Medium zwischen den Elektroden ab. Für den eindimensionalen Fall (planare Elektroden) des Tunnelns durch eine Vakuumbarriere ergibt sich für die Stromdichte unter der Annahme freier Elektronen und einer kleinen Tunnelspannung ($eV_b \ll \phi$)⁴ die Beziehung [21]:

$$j_t = \frac{e^2 \kappa}{2\pi \hbar d_t} V_b \exp(-2 \kappa d_t) \quad (2.1)$$

j_t : Stromdichte

V_b : Tunnelspannung

d_t : Tunnelabstand

κ : inverse Abklinglänge der Wellenfunktion

$$\kappa = \frac{2\pi}{\hbar} \sqrt{2 m_e \phi} \approx 5,1 (\sqrt{eV} \text{ nm})^{-1} * \sqrt{\phi}$$

ϕ : Mittlere Barrierenhöhe

e : Elementarladung

m_e : Masse des Elektrons

\hbar : Plancksche Konstante

Hierbei entspricht die mittlere Barrierenhöhe in erster Näherung dem arithmetischen Mittel der Austrittsarbeiten beider Elektroden.

⁴Für den Fall großer Tunnelspannung wird der Tunnelprozeß durch die Fowler-Nordheim-Gleichung beschrieben.

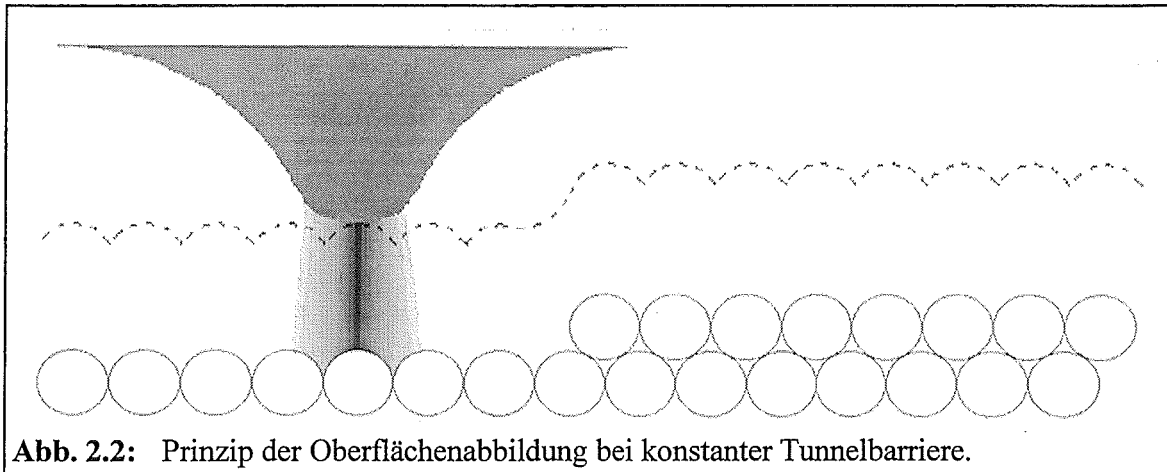


Abb. 2.2: Prinzip der Oberflächenabbildung bei konstanter Tunnelbarriere.

Gleichung 2.1 zeigt, daß der Tunnelstrom exponentiell vom Tunnelabstand abhängt. Bei einer Barrierenhöhe von 4 eV sinkt der Tunnelstrom um etwa eine Zehnerpotenz, wenn sich der Abstand um 0,1 nm vergrößert.

Die Abstandsabhängigkeit bleibt erhalten, wenn die Geometrie des Tunnelkontakts verändert wird und der Tunnelstrom zwischen einer Tunnelspitze und einer planaren Elektrode berechnet wird. Tersoff und Hamann [22, 23] haben die Spitze als eine sphärische Potentialkugel modelliert und den Tunnelstrom in Störungstheorie erster Ordnung bestimmt. Es gilt dann die Beziehung:

$$I_t = K_t V_b \exp(-2 \kappa d_t) \quad (2.2)$$

In die Proportionalitätskonstante K_t gehen außer der Geometrie des Tunnelkontakts auch die elektronischen Eigenschaften der Probe und der Tunnelspitze ein. Bei tunnelmikroskopischen Messungen wird üblicherweise mit einer Tunnelspannung von wenigen hundert Millivolt und einem Strom in der Größenordnung von einem Nanoampere gearbeitet. Unter diesen Bedingungen beträgt der Tunnelabstand etwa 0,5 - 1 Nanometer.

Als Konsequenz der Abstandsabhängigkeit fließt der Tunnelstrom bei der Verwendung von scharfen Tunnelspitzen im wesentlichen über das vorderste, also das der Oberfläche am nächsten gelegene Atom. Auf der Probenseite ist der Tunnelstrom auf einen ähnlich großen Bereich beschränkt. Die Oberfläche wird somit in einem Bereich atomarer Größenordnung sondiert.

Die exponentielle Abhängigkeit des Tunnelstroms vom Tunnelabstand wird im Rastertunnelmikroskop nicht nur zur räumlichen Lokalisierung des Tunnelstroms genutzt, sondern auch um den Abstand zwischen Spitze und Probe konstant zu halten. Hierfür wird der Tunnelstrom mit einem vorgegebenen Sollstrom verglichen und der Abstand entsprechend nachgeregelt. Gelingt es, den Tunnelstrom bis auf 10% konstant zu halten, so ändert sich der Tunnelabstand nur um wenige Pikometer.

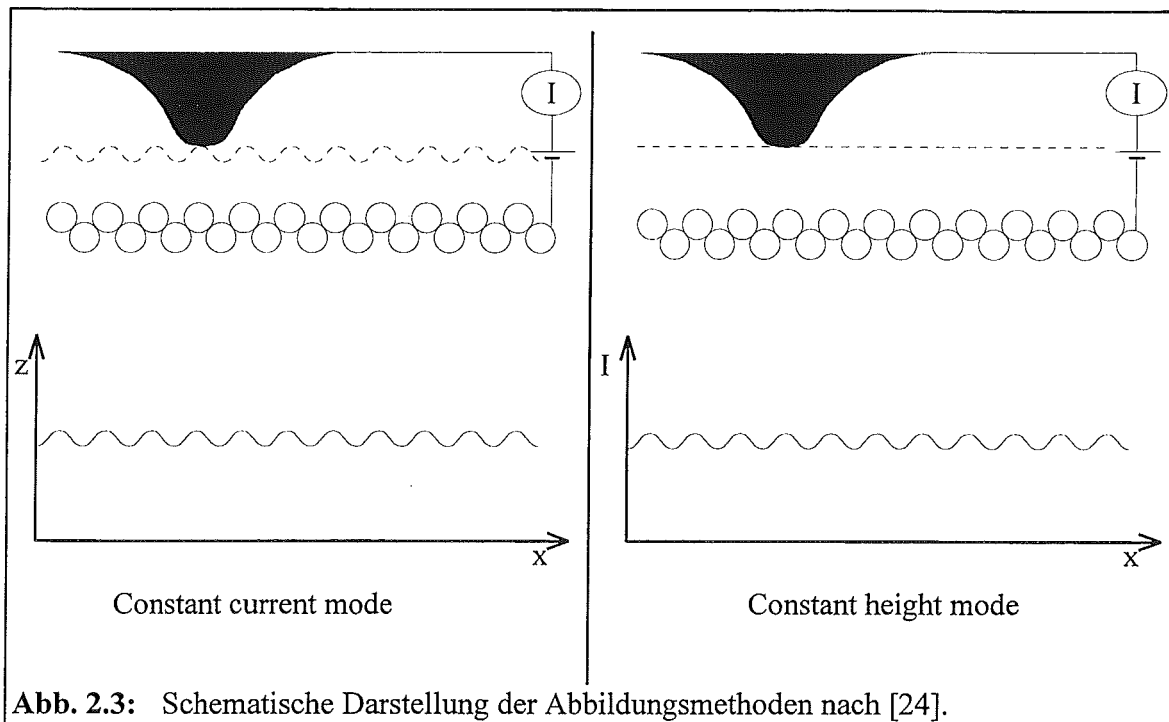
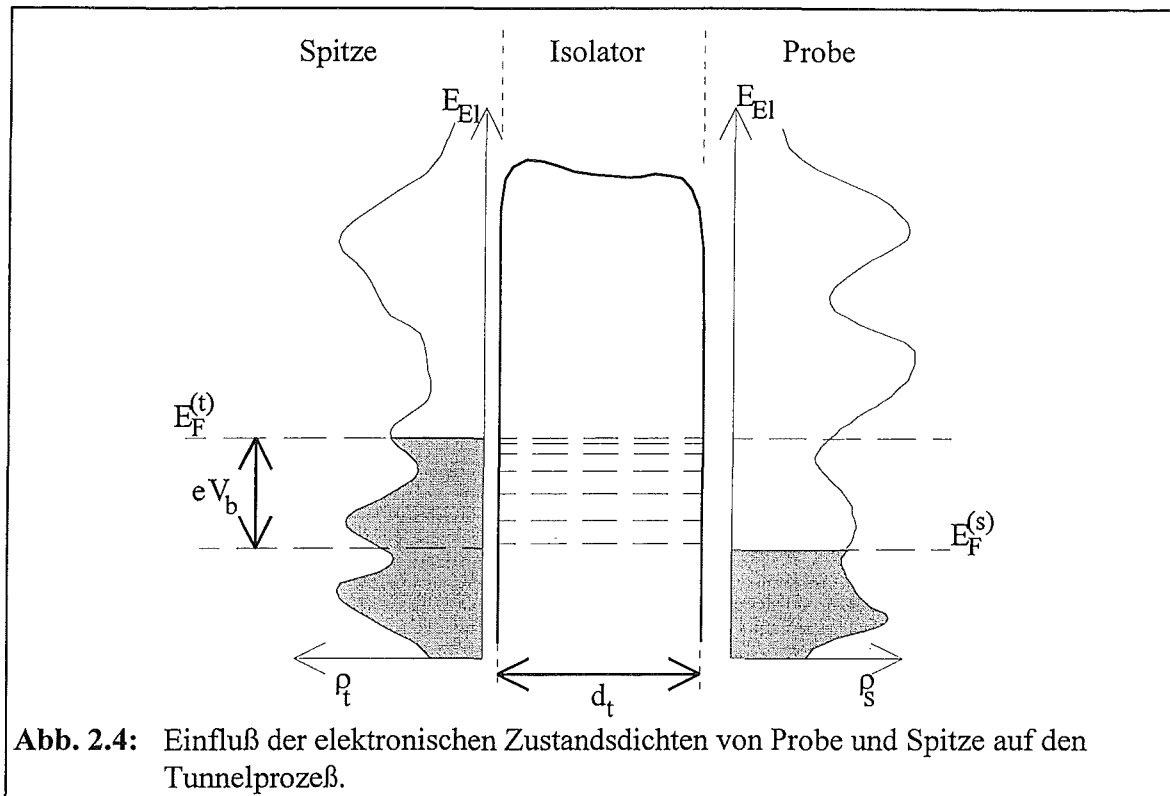


Abb. 2.3: Schematische Darstellung der Abbildungsmethoden nach [24].

Die Idee des Rastertunnelmikroskops besteht nun darin, die Tunnelspitze in einem konstanten Tunnelabstand lateral über eine Probenoberfläche zu bewegen. Trägt man die Regelbewegung der Spitze über die lateralen Koordinaten der Spitze bezüglich der Probenoberfläche auf, so erhält man eine Fläche konstanter Tunnelwahrscheinlichkeit (Constant current mode bzw. topographischer Modus). Ist die Barrierenhöhe konstant, dann entspricht die so aufgenommene Fläche der Oberflächentopographie der Probe (siehe Bild 2.2).

Bei einem alternativen Abbildungsmodus wird die Höhe der Spitze nicht nachgeregelt und statt dessen der Tunnelstrom als Funktion des Ortes aufgenommen (Constant height mode). Diese Abbildungsmethode ist nur für Oberflächen geeignet, deren Höhenvariation kleiner als der Tunnelabstand ist. Gegenüber dem ersten Abbildungsmodus bietet dieser Modus den Vorteil, Bilder sehr schnell aufnehmen zu können (bis einige Kilohertz [24]). So ist es möglich, Topographieänderungen mit einer Zeitauflösung im Millisekundenbereich zu studieren. Beide Abbildungsmethoden sind in Abbildung 2.3 dargestellt.

Tersoff und Hamann zeigten, daß die Spitze im Constant Current Modus eine Fläche mit konstanter Dichte der Wellenfunktion abfährt, wenn die Wellenfunktion der Spitze in der Nähe der Fermi-Energie durch eine s-Wellenfunktion approximiert wird. Die räumliche Auflösung des Rastertunnelmikroskops wird durch den Tunnelabstand, die Geometrie der Spitze und die inverse Abklinglänge der Elektronenwelle bestimmt. Nach dem Modell von Tersoff und Hamann [22,23] beträgt die laterale Auflösung des Instruments $\sqrt{(R_{\text{tip}} + d_t)/2\kappa}$, wobei R_{tip} den Krümmungsradius des Spitzenendes bezeichnet. Auf vielen Materialien bildet das Rastertunnelmikroskop die Oberflächentopographie mit atomarer Auflösung ab. Einige Beispiele hierfür werden im Abschnitt 2.1.4 gegeben.



Bis jetzt sind nur die Folgerungen aus der Abstandsabhängigkeit des Tunnelprozesses diskutiert worden. Der Tunnelprozeß wird aber, wie schon erwähnt, auch durch die elektronischen Eigenschaften der Elektroden und des Mediums zwischen den Elektroden bestimmt (siehe Bild 2.4).

Die elektronischen Zustandsdichten der Elektroden legen fest, wieviele Zustände am Tunnelprozeß beteiligt sind. Wegen der für Elektronen geltenden Fermi-Statistik sind dies im wesentlichen die Zustände, welche energetisch zwischen den Fermi-Niveaus der beiden Elektroden liegen. Unter der Annahme, daß der Tunnelvorgang ohne inelastische Streuprozesse stattfindet, ergibt sich die Tunnelwahrscheinlichkeit für jeden am Tunnelprozeß beteiligten Energiewert aus dem Produkt der Zustandsdichte der besetzten Zustände, dem Transmissionsfaktor für diesen Zustand und der Zustandsdichte für die freien Zustände auf der anderen Elektrode. Der gemessene Gesamtstrom ist dann das Integral über alle Energiewerte [25]:

$$I_t \propto \int_{-\infty}^{\infty} \rho_t(E-eV_b) f(E-eV_b, T) \rho_s(E) (1-f(E, T)) \text{Tr}(E, eV_b) dE \quad (2.3)$$

ρ_t, ρ_s : Zustandsdichte der Spitze bzw. der Oberfläche

$f(E, T)$: Fermi-Verteilungsfunktion

$\text{Tr}(E, eV_b)$: Transmissionsfaktor

In der Proportionalitätskonstante werden die Einflüsse der Geometrie des Tunnelspalts zusammengefaßt. Für kleine Temperaturen ($kT \ll eV_b$) lassen sich die Fermi-Funktionen durch Stufenfunktionen approximieren und der Tunnelstrom wird ausschließlich durch die Zustände zwischen den Fermi-Niveaus der beiden Elektroden bestimmt. Der Transmissionsfaktor Tr beschreibt die Überlappung der Wellenfunktionen durch die Potentialbarriere hindurch. Für den Fall, daß die Wellenfunktion der Spitze durch eine s-Welle approximiert werden kann, gilt:

$$\text{Tr}(E, eV_b) \propto \exp(-2 \kappa d_t) \quad (2.4)$$

$$\text{mit } \kappa = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2 m_e \left(\phi + E_F - E + \frac{eV_b}{2} \right)} \quad \#^5$$

Die am Tunnelprozeß beteiligten Zustände tragen wegen der Energieabhängigkeit des Transmissionsfaktors unterschiedlich stark zum Tunnelstrom bei.

Je nach Wahl der Tunnelspannung wird der Tunnelstrom durch andere Zustände dominiert. Dies führt insbesondere bei Halbleitern, bei denen Oberflächenzustände stark lokalisiert sind, zu spannungsabhängigen Kontraständerungen in den Tunnelbildern.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß ein Rastertunnelbild nicht nur die Topographie der Probenoberfläche wiedergibt, sondern eine Kombination aus topographischen und elektronischen Informationen sowohl der Probe als auch der Spitze darstellt.

^{#5}Die hier erfolgte Definition der inversen Abklinglänge κ , wie sie zum Beispiel von Lang verwendet wird [25], enthält die Änderung der Tunnelbarriere durch die angelegte Tunnelspannung in erster Näherung. Die in Gleichung 2.1 verwendete Näherung für κ ist nur für genügend kleine Tunnelspannungen ($eV_b \ll \phi$) gültig.

2.1.2. Tunnelspektroskopie

Wie im vorigen Abschnitt gezeigt wurde, wird der Tunnelstrom nicht nur durch die räumlichen Koordinaten, sondern auch durch die Zustandsdichte von Spitze und Probe bestimmt. Es ist deshalb möglich, mit Hilfe der Tunnelspektroskopie orts- und energieaufgelöste Informationen über die Zustandsdichte der Probenoberfläche zu gewinnen.

Experimentell geschieht dies durch die Aufnahme von Strom-Spannungskennlinien ($I(U)$ -Kennlinien) bei konstantem Tunnelabstand. Wird die Tunnelspannung vergrößert, so werden zusätzliche Probenzustände am Tunnelprozeß beteiligt.

Vernachlässigt man in Gleichung 2.3 die Energieabhängigkeit der Zustandsdichte auf der Spitze und ersetzt die Fermi-Funktionen durch entsprechende Stufenfunktionen, so ergibt sich für den Tunnelstrom:

$$I_t \propto \int_{E_F}^{E_F - eV_b} \rho_s(E) \text{Tr}(E, eV_b) dE \quad (2.5)$$

Durch Auftragung der differentiellen Leitfähigkeit erhält man nach Gleichung 2.5 ein Maß für die Zustandsdichte:

$$\frac{d I_t}{d V_b} \propto \rho_s(V_b) \text{Tr}(E, eV_b) \quad (2.6)$$

Bei dieser Messung werden viele Strukturen der elektronischen Zustandsdichte durch die starke Spannungsabhängigkeit des Transmissionsfaktors überdeckt. Stroscio, Feenstra et al. [26, 27] schlugen deshalb vor, die differentielle Leitfähigkeit (dI_t/dV_b) durch die Leitfähigkeit (I_t/V_b) zu dividieren. In der so gewonnenen Größe $d \ln I_t / d \ln V_b$ kürzt sich die exponentielle Abhängigkeit des Transmissionsfaktors von der Spannung heraus. Bei Messungen an Halbleitern tritt das Problem auf, daß in der Nähe der Bandkanten die Größe $d \ln I / d \ln V_b$ eine Singularität aufweist. Diese Singularität läßt sich umgehen, wenn der Verlauf der Leitfähigkeit geglättet wird [27].

2.1.3. Tunnelmikroskopie im Elektrolyten

Im Abschnitt 2.1.1 wurde der Verlauf der Tunnelbarriere durch ein Trapez angenähert. Im realen Tunnelkontakt weicht der Potentialverlauf im Tunnelspalt aus unterschiedlichen Gründen von der Idealform ab. In diesem Abschnitt werden die verschiedenen Einflüsse, insbesondere diejenigen, die bei der Tunnelmikroskopie im Elektrolyten hinzukommen, vorgestellt und damit das Bild vom Verlauf der Tunnelbarriere verfeinert.

An einer Festkörperoberfläche erstreckt sich die räumliche Verteilung der Elektronen über die geometrische Oberfläche hinaus. Aus dieser Ausschmierung der Elektronendichte folgt ein Oberflächendipolmoment, welches einen bedeutenden Beitrag zur Austrittsarbeit liefert und den abrupten Sprung der Energie, wie er in Abbildung 2.1 dargestellt ist, in einen stetigen Verlauf überführt. Die typische Länge für die Ausschmierung beträgt etwa 0,05 nm [28]. Wird ein elektrisches Feld angelegt, so folgt die Elektronendichte dem Feld und verändert damit das Oberflächendipolmoment. Dies bedeutet aber, daß die Austrittsarbeit vom angelegten Feld und damit im Elektrolyten vom Potential der Elektrode abhängt.

Eine weitere Veränderung der Tunnelbarriere wird durch Bildladungen in der Spitze und in der Probe hervorgerufen. Bono und Good [29] haben den Einfluß der Bildladung auf die Form der Potentialbarriere berechnet. Durch das Bildkraftpotential werden die Kanten der Potentialbarriere abgerundet. Beträgt der Spitzenradius 1 nm, so wird die effektive Barrierenhöhe um etwa 0,5 eV abgesenkt.

Wenn auf der Spitze oder der Probe Moleküle adsorbieren, können diese den Tunnelprozeß zusätzlich beeinflussen. Besitzen die Adsorbate eine Partialladung, so entsteht ein Oberflächendipolmoment, welches die Austrittsarbeit und damit die Tunnelbarrierenhöhe verändert. Außerdem werden durch die Kopplung der elektronischen Zustände von Adsorbat und Oberfläche die Adsorbatzustände verbreitert. Diese Verbreiterung kann einige Elektronenvolt betragen und führt dazu, daß auch Molekülzustände, die im nicht adsorbierten Zustand weit vom Fermi-Niveau entfernt sind, im adsorbierten Zustand einen Beitrag zur Zustandsdichte in der Nähe des Fermi-Niveaus leisten können [30]. Hierdurch wird wiederum die Tunnelwahrscheinlichkeit vergrößert.

In der Anwesenheit eines polaren Lösungsmittels wird das adsorbatbedingte Dipolmoment teilweise abgeschirmt und damit das Oberflächendipolmoment verringert. Die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Lösungsmittel bewirkt außerdem eine Verschiebung der Adsorbatzustände, welche proportional zur Ladung des Adsorbats ist. Die Wechselwirkung mit einem polaren Lösungsmittel führt deshalb zu einer größeren Ladung auf dem Adsorbat und zu einer kleineren Zustandsdichte in der Nähe der Fermi-Energie [30].

Bei tunnelmikroskopischen Untersuchungen, die nicht im Vakuum stattfinden, befinden sich im Tunnelspalt Moleküle. Durch die elektronische Polarisierbarkeit der Moleküle und

durch ihre elektronische Zustandsdichte verändern sie die Potentialbarriere und damit den Transmissionsfaktor. Der Einfluß der elektronischen Zustandsdichte der Moleküle ist besonders groß, wenn die Zustände in der Nähe des Fermi-Niveaus liegen. In diesem Fall können Elektronen über ein oder mehrere solcher Zwischenniveaus tunneln. Der Transmissionsfaktor kann hierdurch beträchtlich vergrößert werden. Für das resonante Tunneln über einen Zwischenzustand wurde die Tunnelleitfähigkeit von Halbritter [31], sowie von Glazman und Shekhter [32] berechnet. Eine zusammenfassende Darstellung des Tunnelübergangs über mehrere Zustände findet sich bei Xu et al. [33].

Die Bewegung von Molekülen durch den Tunnelspalt führt zu zeitlichen Fluktuationen der Tunnelwahrscheinlichkeit. Sumetskii et al. [34-36] berechneten, wie sich diese Bewegung auf das Rauschen des Tunnelstroms auswirkt. Die Veränderung des Rauschsignals läßt sich durch zwei Größen beschreiben: die Amplitude des Rauschens und eine charakteristische Zeitkonstante, die Korrelationszeit. Die diffusionsbedingte Veränderung des Rauschsignals ist meßbar, wenn die Korrelationszeit in der Größenordnung der typischen Zeitkonstanten der Meßelektronik liegt und die Amplitude des Rauschsignals größer als das Hintergrundrauschen im Tunnelmikroskop ist. Die Korrelationszeit ist umgekehrt proportional zum Diffusionskoeffizienten. Für die Bewegung von Gasatomen oder Lösungsmittelatomen im Tunnelspalt ist sie wesentlich kleiner als die typischen Zeitkonstanten der Meßelektronik eines Tunnelmikroskops. Es ist jedoch möglich, daß sich das durch diffundierende Oberflächenatome erzeugte Rauschen vom Hintergrund des im Tunnelmikroskop inhärenten Rauschens unterscheiden läßt. Systematische experimentelle Untersuchungen hierzu stehen zur Zeit noch aus.

Bei tunnelmikroskopischen Messungen, die im Elektrolyten stattfinden, kommt es durch die Doppelschicht vor den Elektroden zu einer weiteren Veränderung der Tunnelbarriere. Schmickler und Henderson [37] berechneten diesen Einfluß des Elektrolyten auf die Potentialverteilung zwischen Spitze und Probe. Der Elektrolyt wird nach dem Debye-Hückel Ansatz modelliert, Probe und Spitze werden im Rahmen eines Jellium-Modells betrachtet. Die gegenüber dem Vakuum veränderte Potentialverteilung zwischen Spitze und Probe führt zu einer deutlich verringerten effektiven Tunnelbarriere. Bei diesem Ansatz ist zu beachten, daß die Übertragbarkeit einer Kontinuumstheorie auf Modelle mit einer räumlichen Ausdehnung in der Größenordnung des Solvathüllendurchmessers problematisch ist.

Modellrechnungen, welche die molekulare Struktur des Elektrolyten berücksichtigten, wurden von Lindsay et al. [38] durchgeführt. Ein wichtiges Ergebnis dieser Rechnungen

ist, daß die experimentell gemessenen Barrierenhöhen⁶ sehr stark von der molekularen Beweglichkeit der Elektrolytmoleküle abhängen.

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß durch den Elektrolyten die Zustandsdichte der Spitzen- und der Probenoberfläche sowie der Transmissionsfaktor verändert wird. Obwohl die relative Bedeutung der verschiedenen oben angeführten Faktoren noch diskutiert wird, so besteht doch über die tendenzielle Absenkung der Tunnelbarriere durch den Elektrolyten weitestgehende Einigkeit. Diese Tendenz wird auch durch experimentelle Messungen der Barrierenhöhe bestätigt [38, 39]. Je nach experimentellen Bedingungen ergeben sich Werte zwischen einigen hundertstel eV und etwa 3 eV.

In diesem Abschnitt wurde betrachtet, wie die Anwesenheit des Elektrolyten den Tunnelprozeß beeinflusst. Es gibt auf der anderen Seite aber auch einen Einfluß des Tunnelmikroskops auf die lokale Elektrochemie unter der Tunnelspitze. Diese Einflüsse werden im Abschnitt 2.3.3 diskutiert.

2.1.4. Entwicklung und Möglichkeiten der Tunnelmikroskopie

Die Rastertunnelmikroskopie ist dreizehn Jahre nach ihrer Erfindung eine der Standardmethoden zur Oberflächencharakterisierung. Die Zahl der jährlichen Veröffentlichungen, die auf tunnelmikroskopischen Experimenten basieren, steigt ständig (1994 über 1000 Veröffentlichungen), und immer neue Anwendungen werden mit diesem Instrument erschlossen. Es würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, einen vollständigen Überblick über alle Anwendungen oder gar Ergebnisse zu geben. Es werden deshalb nur einige Beispiele vorgestellt, die einen Überblick über die Vielfältigkeit der Methode vermitteln sollen.

Die erste Beobachtung des Tunnelns durch einen Vakuumspalt gelang Young et al. im Jahr 1971 [40, 41]. Der Vorläufer des heutigen Tunnelmikroskops, der sogenannte Topographiner [41], arbeitete im Feldemissionsbetrieb und erreichte deshalb nur eine laterale Auflösung von etwa 0,4 µm.

Die Entwicklung der Rastertunnelmikroskopie in der Form, wie wir sie heute kennen, begann bei den IBM Laboratories in der Gruppe von Binnig, Rohrer, Gerber und Weibel. Nachdem sie zunächst einen Aufbau zur Realisation des Vakuumtunnelns mit kontrolliertem Abstand vorgestellt hatten [42], folgten sehr schnell die ersten Bilder mit diesem Instrument [43]. Der Durchbruch zu einer hochauflösenden Mikroskopiertechnik gelang durch die atomare Auflösung der (7x7) Rekonstruktion einer Silizium (111) Oberfläche [44, 45], der Abbildung der (1x2) und (1x3) Rekonstruktion einer Gold (110) Oberfläche [46] und der Abbildung von chemisorbierten Atomen [47].

⁶Die experimentelle Bestimmung der Barrierenhöhe erfolgt durch die Messung der Strom-Abstandsabhängigkeit ($I_t(d_t)$). Die Barrierenhöhe läßt sich dann mit der Formel $\phi = \sqrt{\frac{d \ln I_t}{d d_t}}$ berechnen.

Für diese Entwicklung wurden Binnig und Rohrer zusammen mit Ruska, dem Erfinder der Elektronenmikroskopie, 1986 mit dem Nobelpreis für Physik ausgezeichnet.

Schon nach kurzer Zeit wurde die atomare Auflösung an Halbleiteroberflächen zur Routine. Eine Schlüsselrolle spielte dabei die (7×7) Rekonstruktion der Silizium (111) Oberfläche. Die große Einheitszelle erschwert die Bestimmung der Atompositionen durch Beugungsexperimente und so blieb die Struktur über 25 Jahre hinweg ungeklärt [48]. Durch die hohe räumliche Auflösung konnte die Tunnelmikroskopie in der Diskussion um die Struktur der Rekonstruktion wertvolle Informationen beisteuern. Gleichzeitig wurde an diesem System das theoretische Verständnis des Abbildungsprozesses weiter entwickelt. Einen vorläufigen Schlußpunkt in der Diskussion setzten Tromp, Hamers und Demuth [49], die die Theorie von Tersoff und Hamers [23] anwendeten, um Tunnelbilder für verschiedene Strukturmodelle zu berechnen und diese mit den gemessenen Bildern zu vergleichen.

Untersuchungen an Halbleitern zeigen, daß die Rastertunnelbilder von der verwendeten Tunnelspannung abhängen. Wie im Abschnitt 2.1.1 erläutert wurde, sind je nach Tunnelspannung unterschiedliche Zustände am Tunnelprozeß beteiligt. Ist die Zustandsdichte räumlich inhomogen, dann ändert sich je nach gewählter Tunnelspannung der Kontrast zwischen verschiedenen Stellen auf der Oberfläche. Ein Beispiel hierfür ist die Kontraständerung der oben erwähnten Silizium (111)- (7×7) Rekonstruktion in Abhängigkeit von der Tunnelspannung [50]. Aus diesen Messungen konnte die räumliche Verteilung von lokalisierten Oberflächenzuständen ermittelt werden. Ein anderes Beispiel ist die (110) Oberfläche von Galliumarsenid, die je nach Tunnelspannung die Plätze der Gallium- oder der Arsenatome zeigt [51, 52]. Eine Übersicht über die STM-Ergebnisse an Halbleitern ist von Feenstra zusammengestellt worden [53].

An Metalloberflächen konnten zunächst nur atomare Stufen und die Korrugation durch Oberflächenrekonstruktionen abgebildet werden. Beispiele hierfür sind die (1×2) und die (1×3) Rekonstruktion der Gold (110) Oberfläche [46], sowie die inkommensurablen Rekonstruktionen der Platin (100)- [54] und der Gold (100) Oberfläche [55]. Die Elektronendichte von Metalloberflächen ist wesentlich homogener als die von Halbleiteroberflächen, und lange Zeit stand die Frage offen, ob das Tunnelmikroskop jemals in der Lage sein würde, Metalloberflächen mit atomarer Auflösung abzubilden.

1987 gelang dann die erste atomare Auflösung der dicht gepackten Gold (111) Oberfläche durch Hallmark et al. [56]. In der Folge konnten auch weitere Metalloberflächen mit einer atomaren Auflösung abgebildet werden. So zum Beispiel die Flächen von Aluminium (111) [57, 58], Kupfer (100) [59], Kupfer (111) [60] und Nickel (100) [61]. Die beobachteten Korrugationen sind jedoch zu groß, um allein durch die Variation der Elektronendichte erklärt werden zu können. Nach Chen [62] kann die große Korrugation durch die Abbildung über einen lokalisierten d- oder p-artigen Zustand auf der Spitze erklärt werden.

Die chemische Identifikation einzelner Atome in einer Metallegierung ist wegen der Delokalisierung der Elektronen wesentlich schwieriger als in einem Verbindungshalbleiter. Dennoch gelang es an einer $\text{Pt}_{25}\text{Ni}_{75}$ -Legierung, die beiden Metalle in den tunnelmikroskopischen Bildern chemisch voneinander zu unterscheiden [63]. Die Autoren vermuten, daß der Kontrast zwischen Platin und Nickel durch ein an der Spitze adsorbiertes Fremdatom hervorgerufen wird.

Die Rastertunnelmikroskopie kann nicht nur auf reine Festkörperoberflächen angewendet werden, sondern ist auch in der Lage, Adsorbatstrukturen wiederzugeben. Für eine stabile Abbildung ist es wichtig, daß die Mobilität des Adsorbats so stark eingeschränkt ist, daß die Strukturen im Zeitbereich einer STM Aufnahme stabil sind. Dies kann durch Wahl eines Systems mit hinreichend kleinem Diffusionskoeffizienten⁷ oder durch die Untersuchung von dicht gepackten Adsorbatschichten erfolgen. Die erste atomare Abbildung eines Adsorbats gelang Baró et al. 1984 an dem System Sauerstoff auf Nickel (110) [47]. Aus den Änderungen der Adsorbatposition läßt sich ein Diffusionskoeffizient abschätzen. Für die Adsorption von Sauerstoff auf einer Nickel (100) Fläche fanden Kopatzki und Behm, daß der Diffusionskoeffizient bei Raumtemperatur etwa $5 \cdot 10^{-20} \text{ cm}^2/\text{s}$ beträgt [61]. Die erste Abbildung einer geordneten Adsorbatüberstruktur gelang 1988 Ohtani et al. [64], die die Koadsorption von Kohlenmonoxid und Benzol auf einer Rhodium (111)-Oberfläche untersuchten. Die Benzolmoleküle sind gut als ringförmige Erhebungen zu erkennen. Die Kohlenmonoxidmoleküle, die in den Bildern nicht sichtbar sind, füllen die Zwischenräume zwischen den Benzolmolekülen auf und verringern damit deren Mobilität. Eine andere Möglichkeit, die Mobilität zu verringern, besteht in der Absenkung der Temperatur. Dieses Mittel wird üblicherweise für die Untersuchung von adsorbierten Edelmolekülen gewählt [65, 66].

In manchen Fällen lassen sich die Adsorbate nicht direkt als isolierte Teilchen abbilden, sondern nur indirekt nachweisen. So findet man bei der Adsorption von Kohlenmonoxid auf Platin (110) [67] zwar die Aufhebung der (1×2) Rekonstruktion der reinen Substratoberfläche, das Kohlenmonoxid selbst bleibt aber unsichtbar.

Mit dem Tunnelmikroskop ist es außerdem möglich, chemische Reaktionen zu verfolgen. So konnte nach der Adsorption von Ethylen (C_2H_2) auf einer Platin (111) Fläche die Umwandlung in Ethylidin ($\text{C}-\text{CH}_3$) und schließlich in Graphit beobachtet werden [68]. Es zeigt sich, daß die Dehydrogenierung nicht durch Stufen beeinflusst wird, im Unterschied zu Ergebnissen an der Platin (100) Fläche.

Bei der Untersuchung von Naphthalin auf Platin (111) ließen sich in der teilweise geordneten Struktur verschiedene Adsorbatorientierungen unterscheiden [69]. Beide

⁷Eine Abschätzung zeigt, daß nur für Diffusionskoeffizienten kleiner als $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$ eine stabile Abbildung zu erwarten ist [70].

Beispiele zeigen den Vorteil der lokalen Abbildungsmethode gegenüber Beugungsmethoden, bei denen Informationen stets über einen Bereich gemittelt vorliegen.

Der genaue Mechanismus der Abbildung von Adsorbatmolekülen ist noch umstritten. In einigen Fällen ähnelt die Abbildung der Moleküle den berechneten HOMO (**H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital), bzw. LUMO (**L**owest **U**noccupied **M**olecular **O**rbital) Zuständen, so zum Beispiel bei der Abbildung von Kupfer-Phthalocyanin auf einer Kupfer (100)- [59] bzw. von Naphthalin auf einer Platin (111) Oberfläche [69]. In anderen Fällen geht man davon aus, daß der Tunnelprozeß nicht direkt die Adsorbatmoleküle abbildet, sondern die Auswirkung des Adsorbats auf die elektronische Struktur des Substrats. So macht sich beispielsweise auf einer Nickel (100)-Oberfläche adsorbierter Sauerstoff als Minimum von 0,03 Nanometer Tiefe bemerkbar [61]. In dem Fall von physisorbierten Molekülen könnten die Adsorbatmoleküle lokal die Tunnelbarriere verändern und dadurch zum Bildkontrast beitragen [70]. So wurde an geordneten Alkanstrukturen auf Graphit gezeigt, daß das Adsorbat lokal den Tunnelprozeß verstärkt und dadurch im Tunnelbild zu erkennen ist [71]. In anderen Fällen ist je nach Wahl der Tunnelspannung entweder das Adsorbat oder das Substrat sichtbar [72]. Die Autoren schlagen in diesem Fall einen resonanten Tunnelmechanismus über die Zustände des Adsorbats vor. Ein anderer Ansatz zur Bildinterpretation besteht darin, den Tunnelvorgang nicht mehr als kleine Störung des Adsorbat-Metallsystems anzusehen, sondern ihn im Rahmen des Gesamtsystems bestehend aus Substrat, Adsorbat und Spitze zu betrachten. Eine ausführliche Diskussion über die möglichen Abbildungsmechanismen von adsorbierten Molekülen wurde von Richter und Manassen veröffentlicht [70].

Wie bereits erwähnt, enthalten tunneltunnelmikroskopische Aufnahmen nicht nur topographische Informationen sondern auch Informationen über die elektronischen Eigenschaften der Probe. Tunnelspektroskopische Messungen, bei denen die Änderungen des Tunnelstroms als Funktion der Spannung aufgenommen werden, geben einen Einblick über die elektronische Zustandsdichte der Probenoberfläche und wurden seit dem Beginn der ersten tunneltunnelmikroskopischen Messungen an vielen Systemen durchgeführt.

Das Charakteristikum von Halbleitern ist die sogenannte Bandlücke, ein Energieintervall um die Fermi-Energie, in dem keine Zustände existieren. Der Bandabstand konnte für viele Halbleiter, wie zum Beispiel Silizium [73] Galliumarsenid [74, 75] oder Titandioxid [76-78] bestimmt werden. Durch die Möglichkeit, orts aufgelöst spektroskopische Messungen durchzuführen, lassen sich lokalisierte Zustände der reinen Oberfläche und die elektronische Struktur von Adsorbaten studieren. So untersuchten zum Beispiel Binnig et al. die Veränderung der Tunnelspektren einer Nickel (100) Oberfläche durch Sauerstoffadsorption [79]. Auf einer Titandioxid (110) Fläche wurde gezeigt, daß sich die Tunnelspektren der reinen Fläche von denen, die in der Nähe von Verunreinigungen aufgenommen werden, unterscheiden [78]. Einen Überblick über spektroskopische Ergebnisse an Halbleitern wird von Feenstra gegeben [53].

Außer dem Tunnelstrom lassen sich auch andere Größen, wie zum Beispiel die Kraftwechselwirkung zwischen einer Oberfläche und einer Sonde, mit einer hohen Ortsauflösung messen. In der Rasterkraftmikroskopie (allgemein mit AFM für Atomic Force Microscopy oder SFM für Scanning Force Microscopy bezeichnet) wird diese Kraftwechselwirkung als Regelgröße zur vertikalen Positionierung der Sonde benutzt [80]. Im Gegensatz zur Rastertunnelmikroskopie können mit dieser Methode auch nicht leitende Oberflächen abgebildet werden. Neben der Rasterkraftmikroskopie haben sich eine Vielzahl weiterer Rastersondenmethoden entwickelt, die unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen der Probe und der Sonde ausnutzen [2, 81, 82]. Einen Überblick über die Möglichkeiten der Rasterkraftmikroskopie vermitteln die Artikel [83, 84].

Die Rastertunnelmikroskopie ist im Gegensatz zu vielen anderen oberflächensensitiven Methoden nicht auf die Anwendung im Vakuum beschränkt. Sie kann auch an Luft und im Elektrolyten Oberflächen mit hoher Auflösung abbilden. Die ersten tunneltmikroskopischen Aufnahmen an Luft wurden 1985 von Hansma et al. vorgestellt [85]. Park und Quate zeigten 1986, daß auch an Luft die atomare Auflösung von Graphit möglich ist [86].

Im gleichen Jahr folgten die ersten Messungen im Elektrolyten von Sonnenfeld und Hansma [87]. Hier wurde mit der atomaren Auflösung von Graphit in Wasser und der Abbildung eines Goldfilms in verdünnter Kochsalzlösung der Arbeitshorizont des Mikroskops erneut erweitert und seine Leistungsfähigkeit für die Untersuchung von Elektroden bewiesen. Kurze Zeit später wurden die ersten Aufnahmen von Elektrodenoberflächen unter potentiostatischen Bedingungen vorgestellt [88-91].

Heutzutage geht man davon aus, daß die atomare Struktur der Elektrodenoberfläche maßgeblichen Einfluß auf ihre Reaktivität hat. Mit der in-situ Rastertunnelmikroskopie, also der Abbildung von Elektrodenoberflächen im Elektrolyten unter Potentialkontrolle, gelang es, einige Prozesse, die in atomarer Größenordnung ablaufen, zu studieren. So konnte zum Beispiel die potentialinduzierte Änderung der Rekonstruktion auf einer Gold (100) Oberfläche [92, 93] verfolgt werden. Die atomare Struktur der Oberfläche hat unmittelbaren Einfluß auf die chemischen Eigenschaften der Oberfläche. So zeigten Kolb und Schneider, daß mit einer Änderung der Rekonstruktion der Gold (100) Oberfläche eine Veränderung des Nullladungspotentials verbunden ist [94]. Mit der in-situ Rastertunnelmikroskopie gelang es ferner, das elektrochemische Aufrauen und anschließende Ausheilen von Platin- [95] und Goldoberflächen [96-99] abzubilden. Die Messungen an Goldoberflächen zeigen, daß der Ausheilungsprozeß hauptsächlich nicht über die Diffusion von Adatomen auf Terrassen, sondern über die Bewegung von Atomen entlang von Stufen abläuft [100]. Ein Vergleich zwischen Messungen im Ultrahochvakuum und Messungen in zwei unterschiedlichen Elektrolyten zeigt, daß die Mobilität der Goldatome maßgeblich durch die Adsorption von Anionen bestimmt wird [96]. Durch zeitaufgelöste und potentialabhängige Messungen läßt sich die strukturelle Dynamik der Elektroden-

Elektrolyt-Grenzfläche auf ihrer kleinsten Ebene verfolgen. Diesen Einblick kann zur Zeit keine andere Methode vermitteln.

Bei vielen Systemen ist das Rastertunnelmikroskop auch ohne atomare Auflösung ein wichtiges Instrument, um Änderungen der Oberflächentopographie an der Elektroden/Elektrolyt Grenzfläche zu studieren. So wurde beispielsweise die Abscheidung von Blei [101] und Silber [102, 103] auf Graphit, von Silber [104, 105] und Kupfer [105-109] auf Goldsubstraten oder von Kupfer [110] auf Platin abgebildet. Zeitaufgelöste und potentialabhängige Messungen führten hier zu einem besseren Verständnis der Elektrokristallisation. So fanden Corcoran et al. [104], daß die Abscheidung von Silber auf der Gold (111) Fläche einem Stranski-Krastanow-Wachstum folgt, welches kinetisch durch die langsame Diffusion von Silberatomen über abwärtsgerichtete Stufen bestimmt ist. Auch die anodische Metallauflösung von Kupfer [111] und Silber [112], sowie die Korrosion von Eisen [113], Stahl [114] und Kupfer [115] wurden mit der in-situ Rastertunnelmikroskopie untersucht.

Einige Metalle bilden bereits in einem Potentialbereich positiv vom Gleichgewichtspotential eine dünne Schicht auf anderen Metallen aus. Diese sogenannte Unterpotentialschicht⁸, die zumeist aus einer einzelnen Atomlage besteht, stellt das Bindeglied für eine nachfolgende Metallabscheidung dar. Für viele Systeme, wie zum Beispiel Kupfer [106] und Silber [104] auf Gold ist es möglich, die Bildung dieser Unterpotentialschicht in Abhängigkeit vom Potential zu verfolgen. Einige Systeme, wie zum Beispiel Kupfer auf Gold (100) und Gold (111) konnten mit atomarer Auflösung abgebildet werden. Auch hier läßt sich ein Einfluß der Anionen auf die Elektrodenprozesse erkennen. So wandelt sich in Schwefelsäure die $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})R30^\circ$ Überstruktur der Kupfer UPD-Schicht auf einer Gold (111) Fläche in eine (1x1) Überstruktur um. In Salzsäure wird hingegen über den gesamten UPD-Potentialbereich eine (5x5) Überstruktur beobachtet [106].

In jüngster Zeit ist es gelungen, geordnete Anionenstrukturen in-situ abzubilden. Beispiele hierfür sind die Sulfatadsorption auf Gold [116] und auf Platin [117]. Bei der Adsorption von Sulfat auf Platin (111) stellte sich heraus, daß die Dichte der Maxima, die im Tunnelbild zu sehen sind, etwa doppelt so groß ist wie die Oberflächenkonzentration an Sulfationen, die aus Radiotracermessungen [118] bestimmt werden kann. Es wird vermutet, daß eines der beiden Maxima durch ein in die Adsorbatschicht eingebautes Wassermolekül hervorgerufen wird.

Die Adsorption von Kohlenmonoxid auf einer Platin (111) Fläche ist ebenfalls mit einem in-situ Rastertunnelmikroskop abgebildet worden [119]. Wegen der schnellen Diffusion der Kohlenmonoxid Moleküle auf dieser Fläche gelang die Abbildung nur, nachdem sich eine geordnete Adsorbatmonolage gebildet hatte.

⁸Auch oft mit UPD-Schicht bezeichnet, wobei UPD für Under Potential Deposition steht.

An dieser Stelle soll der Exkurs über die Möglichkeiten der Rastertunnelmikroskopie beendet werden und der Blick auf das in dieser Arbeit untersuchte System gerichtet werden. Für einen weiter reichenden Überblick sei auf die folgenden Übersichtsartikel verwiesen. Hansma gibt in [24] die Entwicklung der Rastertunnelmikroskopie in den ersten Jahre wieder. Ein sehr umfangreicher Überblick über den Stand der STM-Forschung ist 1990 von Ogletree und Salmeron veröffentlicht worden [120]. Die Ergebnisse aus den Jahren 1991 bis 1993 werden in [121] beziehungsweise in [122] zusammengefaßt. Einen Überblick über die Ergebnisse, die mit in-situ Tunnelmikroskopie gewonnen worden sind, geben die Artikel [123-126]. Rohrer [127] stellt die Entwicklung des Tunnelmikroskops während der ersten 10 Jahre und seine mögliche Bedeutung für die Zukunft dar.

In dieser Arbeit werden Metallcluster mit Hilfe eines in-situ Rastertunnelmikroskops untersucht. Als Substrat für die auf unterschiedliche Weise erzeugten Metallcluster dient hauptsächlich HOPG (**H**och **O**rientiertes **P**yrolytisches **G**raphit). HOPG ist ein Material, das wegen seiner einfachen Probenpräparation und seiner definierten Oberflächen-topographie häufig in tunnelmikroskopischen Untersuchungen Verwendung findet.

Schon in den ersten STM-Experimenten an Luft [86] und im Elektrolyten [87] konnte an Graphit atomare Auflösung erreicht werden. Die gemessene Korrugation übersteigt aber in vielen Fällen den theoretischen Wert, der sich aus Berechnungen ergibt, die auf der Bandstruktur des Graphits basieren [128]. Als Ursache für dieses Phänomen, welches als "Giant Corrugation" bezeichnet wird, schlagen einige Gruppen vor, daß das Graphit durch die Kraftwechselwirkung mit der Tunnelspitze elastisch deformiert wird [129, 130]. Salmeron et al. [131] konnten mit einem kombinierten Rastertunnel- Rasterkraftmikroskop zeigen, daß die Auflagekraft bei üblichen Tunnelbedingungen in der Größenordnung von 10^{-6} Newton liegt und damit ausreichend ist, um die Graphitoberfläche elastisch zu deformieren.

In vielen Messungen an Metallclustern, wie zum Beispiel Kupfer [132], Silber [133-135], Gold [133, 136-140], Platin [141-149] oder Palladium [137, 140, 150-154] fand HOPG als Substrat Verwendung. Bei der Abbildung von sehr kleinen Clustern, die aus wenigen Atomen bestehen, fanden Müller et al. [155], daß die Adsorption von Platinatomen bevorzugt an den sogenannten β -Plätzen des Graphits erfolgt, also an den Atomen der obersten Kristallage, die keinen nächsten Nachbarn in der darunter liegenden Lage besitzen.

Graphit ist ein Substrat, das mit Metallclustern nur eine sehr schwache Bindung eingeht. Viele Untersuchungen weisen darauf hin, daß die untersuchten Metallcluster durch den Einfluß der Spitze im Bildfeld verschoben werden [103, 134]. In einer rasterkraft-mikroskopischen Untersuchung fanden Schaefer et al. [156], daß mit Auflagekräften, die größer als 10^{-10} Newton sind, Goldcluster auf einem Graphitsubstrat verschoben werden. Einige Gruppen modifizieren daher die Oberfläche vor der Metallabscheidung, um die Wechselwirkung zu vergrößern. Mögliche Vorpräparationen sind die chemische [145, 152,

157] oder die thermische Oxidation [101] des Graphits. Die thermische Oxidation führt zu Oxidationslöchern, die im Tunnelmikroskop leicht zu erkennen sind. Die Löcher erhöhen nicht nur die Stufendichte, sondern können auch als Marker für die Orientierung auf dem sonst flachen Graphitsubstrat dienen.

Eine andere Möglichkeit, Graphitoberflächen strukturell zu modifizieren, besteht in der lokalen Veränderung der Oberfläche unter der Spitze. Dies gelingt, wenn ein kurzer Spannungspuls zwischen Spitze und Probe angelegt wird. Die so erzeugten künstlichen Defekte haben je nach verwendeten Parametern eine Ausdehnung zwischen wenigen Atomen bis zu 100 Nanometer.

Der Mechanismus der Erzeugung von Löchern unter der Tunnelspitze ist zur Zeit noch umstritten. Eine mögliche Erklärung ist, daß das elektrische Feld zwischen Spitze und Probe ausschlaggebend für die Erzeugung von Löchern ist und es zu einer Feldverdampfung kommt. Gegen diese Hypothese sprechen Untersuchungen von Albrecht et al. [158], die gezeigt haben, daß die Erzeugung von Löchern nur in Anwesenheit eines gewissen Partialdrucks von Wasser erfolgreich ist. Die Autoren schlagen deshalb eine chemische Oxidation des Graphits unter der Spitze vor. Auf der anderen Seite ist für die reproduzierbare Erzeugung von Löchern unabhängig von der Länge der Pulse eine gewisse minimale Pulsamplitude von etwa 3,5 Volt nötig. Diese Beobachtung spricht für die Bedeutung der Feldstärke für den Prozeß [159]. Moriarty und Hughes [160] beobachteten, daß auch der zeitliche Verlauf des Pulses einen entscheidenden Einfluß auf die Erzeugung von Löchern hat. Sie fanden, daß der Anstieg der Spannung mit der Zeit einen gewissen Wert überschreiten muß, bevor Löcher erzeugt werden können.

Der Einsatz des Rastertunnelmikroskops zu lithographischen Zwecken wurde auch auf anderen Oberflächen verwirklicht. Eigler und Schweizer [65] demonstrierten, daß einzelne Atome gezielt platziert werden können. Sie schrieben mit Xenonatomen auf einer Nickeloberfläche den Schriftzug eines internationalen Büromaschinenherstellers. Bei diesem Verfahren werden die Atome durch die kontrollierte Kraftwechselwirkung mit der Tunnelspitze über die Oberfläche an die gewünschte Position gezogen. Das Verfahren ist nicht nur auf physisorbierte Atome beschränkt. Zeppenfeld et al. [161] verschoben gezielt Kohlenmonoxid-Moleküle auf einer Platin(111) Fläche und arrangierten diese in verschiedene Formen. Die Beständigkeit solcher Strukturen ist wegen der Diffusion der Moleküle auf sehr tiefe Temperaturen beschränkt. Sollen die Strukturen auch bei Raumtemperatur über längere Zeiten stabil sein, so müssen größere Strukturen generiert werden. Der optimale Kompromiß zwischen Miniaturisierung und Stabilität der Strukturen wird je nach dem verwendeten System zwischen einigen Atomen und etlichen Nanometern liegen. Entscheidend ist, daß die Miniaturisierung von elektronischen Schaltungen nicht nur einen geringeren Materialbedarf, höhere Schaltgeschwindigkeiten und geringeren Energieverlust bedeutet, sondern auch die Möglichkeit von ganz neuen, auf Quanteneffekten beruhenden, Schaltelementen aufzeigt.

So ist es bereits möglich, Metallpartikel gezielt auf Halbleiteroberflächen zu deponieren [162, 163]. Hsiao et al. [163] wiesen mit Raster-Auger-Mikroskopie (SAM) nach, daß diese Partikel aus dem verwendeten Spitzenmaterial bestehen. An Goldclustern, die auf einer wasserstoffterminierten Siliziumoberfläche deponiert worden waren, demonstrierten sie durch Strom-Spannungs-Kennlinien, daß es sich tatsächlich um einen Schottky-Kontakt mit submikrometrischen Ausmaßen handelt.

Mamin et al. demonstrierten, daß die Erzeugung von Nanostrukturen auch sehr schnell und zuverlässig erfolgen kann [162, 164]. Mit dem von ihnen entwickelten System können Goldcluster mit einer Rate von etwa 1000 Stück pro Sekunde auf einer Goldoberfläche deponiert werden.

Bei den letzten beiden Beispielen wurde Metall von der Spitze auf die Probe übertragen. Es können deshalb mit diesen Methoden nur Metallstrukturen erzeugt werden, die aus dem verwendeten Spitzenmaterial bestehen. Die folgenden Beispiele werden zeigen, daß diese Einschränkung umgangen werden kann, wenn die Modifikationen in der Anwesenheit eines Elektrolyten, der die gewünschten Metallionen enthält, durchgeführt werden.

In einer Arbeit von Ullmann et al. [165] wurde gezeigt, daß sich in einem kupferionenhaltigen Elektrolyten Kupfercluster auf einem Goldsubstrat gezielt anordnen lassen. Bei dieser Variante der Oberflächenmodifikation scheint es wichtig zu sein, daß die verkupferte Spitze der Oberfläche für eine kurze Zeit so nahe kommt, daß Kupferatome von ihr auf das Substrat übertragen werden können.

Li et al. benutzten eine Variante der oben beschriebenen Technik zur Modifikation von Graphitoberflächen [166]. Je nach Zusammensetzung des Elektrolyten werden dabei unterschiedliche Metallcluster erzeugt. Nach dem Wechsel des Elektrolyten können auch Metallcluster aus unterschiedlichem Material nebeneinander abgeschieden werden. Eine solche Struktur, die zum Beispiel aus einem Silber- und einem Kupfercluster besteht, stellt ein Modell für ein nanoskopisches galvanisches Element dar [167]. In jüngster Zeit gelang der Gruppe auch die Abscheidung von Cadmiumselenid-Strukturen auf Graphit. Der Elektrolyt enthielt in diesem Fall sowohl Cadmium- als auch Selenionen.

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß noch weitere Verfahren zur gezielten Strukturierung von Oberflächen durch die Tunnelspitze existieren. Einen Überblick zur sogenannten Nanostrukturierung von Oberflächen mit dem Rastertunnelmikroskop wird von Wiesendanger gegeben [2].

Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß sich die Rastertunnelmikroskopie in den dreizehn Jahren ihrer Geschichte zu einem wichtigen Instrument der Oberflächenanalytik entwickelt hat. Neben der strukturellen Information, die bis zur atomaren Auflösung reicht, wurden an vielen Oberflächen auch Informationen über die elektronische Zustandsdichte gewonnen. In neuester Zeit gewinnt der gezielte Einsatz der Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe zur Modifikation von Oberflächen an Bedeutung. Es bleibt abzuwarten,

ob die so erzeugten Strukturen in der Zukunft auch über den Rahmen der Forschung hinaus eine Anwendung in der Technik finden werden.

2.2. Grundlagen der zyklischen Voltametrie

Rastertunnelmikroskopische Untersuchungen an Elektroden stellen die Struktur der Oberfläche dar. Elektrochemische Eigenschaften sind mit dieser Methode nur dann zugänglich, wenn sie mit einer Veränderung der Oberflächentopographie verbunden sind, wie dies zum Beispiel bei der Metallabscheidung der Fall ist. Bei katalytischen Prozessen, wie zum Beispiel der Wasserstoffoxidation, treten hingegen keine strukturellen Änderungen auf. Um eine Korrelation zwischen Struktur und Reaktivität von Katalysatoroberflächen zu ermöglichen, ist es deshalb notwendig, eine zweite, elektrochemische Meßmethode zur Verfügung zu haben, die zur Charakterisierung der Reaktivität geeignet ist.

Die zyklische Voltametrie stellt eine Standardmethode zur Untersuchung von elektrochemischen Reaktionen dar. Bei der zyklischen Voltametrie, die man auch als Dreieckspannungsmethode bezeichnet, wird das Elektrodenpotential mit einer konstanten Potentialvorschubsgeschwindigkeit zyklisch zwischen zwei Umkehrpotentialen verändert [168]. Wird die Potentialvorschubsgeschwindigkeit genügend klein gewählt, so kann man von quasistationären Zuständen an der Oberfläche ausgehen.

Der über die Arbeitselektrode fließende Strom wird in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential gemessen und in einem sogenannten zyklischen Voltammogramm (oft mit CV für Cyclic Voltammogram abgekürzt) aufgetragen. Der Strom kann mit der Umladung der Doppelschicht, mit der Adsorption und Desorption von Molekülen aus dem Elektrolyten sowie mit Redoxreaktionen an der Elektrodenoberfläche verbunden sein.

Das zyklische Voltammogramm dient zur Charakterisierung der elektrochemischen Eigenschaften der Elektrode. Die Korrelation der gemessenen Ströme mit den ablaufenden Prozessen erfolgt durch den Vergleich mit anderen Meßmethoden wie zum Beispiel DEMS⁹, mikroskopischen Untersuchungen, infrarotspektroskopischen Messungen oder Röntgenstrukturanalysen. Häufig erfolgt auch ein Vergleich zwischen den zyklischen Voltammogrammen, die an strukturell ähnlichen Systeme aufgenommen worden sind. Dies ermöglicht es zum Beispiel, den Einfluß von strukturellen Oberflächeneigenschaften auf die elektrochemischen Eigenschaften zu untersuchen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die elektrochemischen Eigenschaften von Platinkolloiden auf einem Graphitsubstrate durch zyklische Voltametrie untersucht (siehe Abschnitt 4.3.1). Die Interpretation der gewonnenen Daten erfolgte durch den Vergleich mit dem zyklischen Voltammogramm einer polykristallinen Platinoberfläche, wie es in Abschnitt 4.1.3 vorgestellt wird.

⁹DEMS (für Differential Electrochemical Mass Spectrometry) charakterisiert massenspektrometrisch die Zusammensetzung flüchtiger Bestandteile des Elektrolyten in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential.

2.3. Die Elektrochemie von Metallpartikeln

2.3.1. Metallabscheidung

In diesem Abschnitt sollen einige grundlegende Begriffe zur elektrochemischen Metallabscheidung eingeführt werden. Im Unterschied zur Kristallisation aus der Gas- oder Flüssigphase findet bei der elektrochemischen Metallabscheidung der Transport von Material an die Oberfläche zusammen mit einem Ladungstransfer statt. Als zusätzlicher Parameter, der die Metallabscheidung bestimmt, kommt deshalb das Elektrodenpotential hinzu.

Steht eine Metallelektrode im Kontakt mit einem Elektrolyten, der die entsprechenden Metallionen enthält, so stellt sich an der Oberfläche ein Gleichgewicht zwischen den Metallionen im Elektrolyten und den Metallatomen auf der Elektrode ein. Da der Materialtransport zwischen Elektrode und Elektrolyten mit einem Ladungsübertritt verbunden ist, läßt sich der Nettomaterialtransport, also die Differenz zwischen der Abscheidung aus dem Elektrolyten und der Auflösung von der Elektrode, als Strom an der Elektrode messen. Wird das Potential der Elektrode geändert, so ändert sich auch das elektrochemische Potential der Ionen und es kommt zu einem geänderten Materialfluß, der über einen geänderten Stromfluß nachgewiesen werden kann. Das Potential, an dem kein Nettostrom auftritt, wird als das Nernst-Potential bezeichnet. Das Nernst-Potential hängt von den abzuscheidenden Metallionen und deren Aktivität ab. Es gilt die Beziehung

$$U_{\text{Me}}(a_{\text{Me}}) = U_{\text{Me}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_{\text{Me}}}{a_0} \right) \quad (2.7)$$

- a_{Me} : Aktivität der Metallionen in der Lösung
- a_0 : Einheitsaktivität (1 Mol / L)
- R : Gaskonstante
- T : Temperatur in Kelvin
- z : Anzahl der beim Ladungsdurchtritt übertragenen Elektronen
- F : Faraday-Konstante
- U_{Me}^0 : Nernst-Potential bei Einheitsaktivität (Standardpotential)

Für die Diskussion der Metallabscheidung ist es günstig, sich auf dieses Nernst-Potential zu beziehen. Legt man an die Elektrode ein Potential an, so wird die Differenz zu dem Nernst-Potential als Überspannung bezeichnet. Bei der Metallabscheidung laufen verschiedene Prozesse ab, bis die Metallionen aus der Lösung an der Grenzfläche entladen und schließlich im Kristallgitter eingebaut worden sind. Eine vorgegebene Überspannung läßt sich auf die verschiedenen Teilschritte aufteilen. Demgemäß unterscheidet man zwischen einem ohmschen Spannungsverlust η_{Ω} , einer Diffusionsüberspannung η_{D} , einer Reaktionsüberspannung η_{R} , einer Ladungsdurchtrittsüberspannung η_{LD} und einer Kristallisationsüberspannung η_{Kr} .

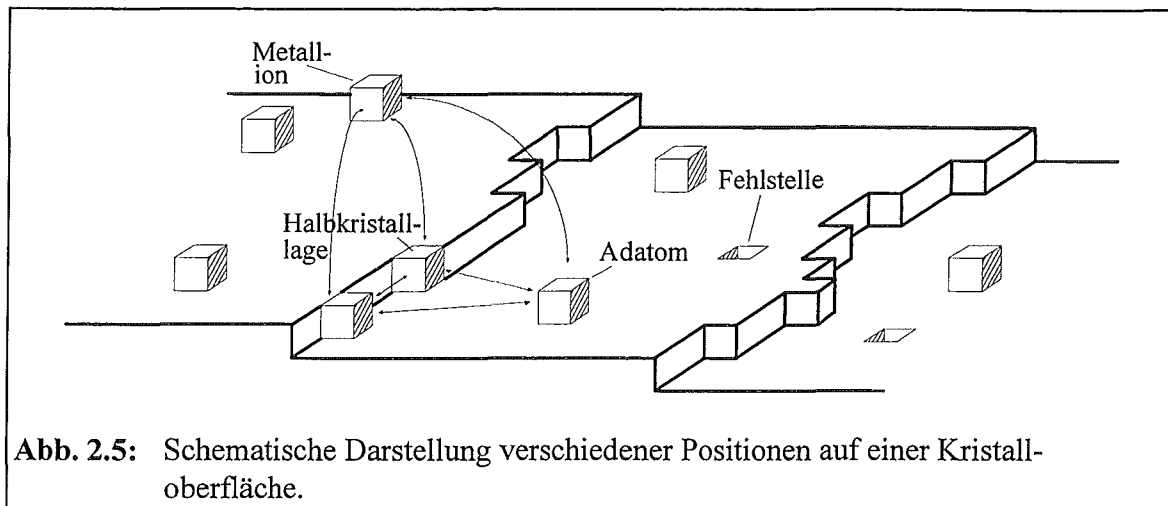


Abb. 2.5: Schematische Darstellung verschiedener Positionen auf einer Kristalloberfläche.

Die vorgegebene Überspannung ist die Summe dieser Beiträge:

$$\eta = \eta_{\Omega} + \eta_D + \eta_R + \eta_{LD} + \eta_{Kr}$$

Die relative Größe der unterschiedlichen Beiträge hängt von der experimentellen Situation ab. Der ohmsche Spannungsverlust ergibt sich aus dem mit dem Ladungstransport verbundenen Spannungsabfall im Elektrolyten. Er ist proportional zur Stromdichte und zum Widerstand des Elektrolyten. Ist die Diffusion im Elektrolyten langsam, dann kann beim Stoffumsatz an der Oberfläche die Konzentration der Ionen vor der Elektrode beträchtlich von der Konzentration im Elektrolyten abweichen. Da für die Ladungsdurchtrittsreaktion die Konzentration direkt an der Oberfläche entscheidend ist, die Konzentration im Elektrolyten aber leichter meßbar ist, faßt man den Konzentrationsunterschied in die Form einer Diffusionsüberspannung zusammen. Ist dem Ladungsdurchtritt eine chemische Reaktion vor- oder nachgelagert, dann muß ein zusätzlicher Konzentrationsgradient für die Produkte bzw. Edukte aufgebaut werden, um die Reaktion in Gang zu halten. Der hiermit verbundene Spannungsabfall wird als Reaktionsüberspannung bezeichnet. Die mit dem Ladungsdurchtritt verbundene Überspannung ergibt sich am einfachsten aus der Butler-Volmer Gleichung:

$$j(\eta_{LD}) = j_0 \left(\exp \left(\frac{\alpha_a z F}{RT} \eta_{LD} \right) - \exp \left(- \frac{\alpha_c z F}{RT} \eta_{LD} \right) \right)$$

j : Stromdichte

j_0 : Austauschstromdichte

$\alpha_{a,c}$: anodischer beziehungsweise kathodischer Durchtrittsfaktor, mit

$\alpha_a + \alpha_c = 1$ für ein gegebenes Potential

Für große Stromdichten ($j / j_0 \gg 1$) hängt die Stromdichte exponentiell von der Durchtrittsüberspannung η_{LD} ab.

Befindet sich eine Oberfläche im thermischen Gleichgewicht, dann sind auf ihr stets unterschiedliche Gitterplätze vorhanden (siehe Bild 2.5). Energetisch sind für den Einbau

von Atomen sogenannte Halbkristallagenplätze am günstigsten. Die Abscheidung aus dem Elektrolyten kann nun direkt auf diese Halbkristallagenplätze erfolgen oder zunächst auf Adatomplätze. Die Adatome können dann bis zu den Halbkristallagenplätzen diffundieren und dort eingebaut werden. Das Nernst-Potential ist für Oberflächen definiert, die im thermischen Gleichgewicht stehen und demgemäß auch Halbkristallagenplätze besitzen. Fehlen diese energetisch günstigen Plätze, weil zum Beispiel auf ein Fremdsubstrat abgeschieden wird, so müssen zunächst Atome auf energetisch ungünstigeren Plätzen abgeschieden werden. Durch die Agglomeration der abgeschiedenen Adatome auf dem Substrat können sich in der Folge Halbkristallagenplätze bilden. Die weitere Abscheidung erfolgt dann wie auf einer gewöhnlichen Metalloberfläche. Der energetische Unterschied, der überwunden werden muß, bis sich Halbkristallagen gebildet haben, macht sich als Kristallisationsüberspannung bemerkbar.

Der energetisch entgegengesetzte Fall tritt auf, wenn die Wechselwirkung zwischen dem abzuscheidendem Metall und einem Fremdsubstrat größer ist, als die Wechselwirkung zwischen den Metallatomen. In diesem Fall bildet sich schon bei Potentialen positiv vom Gleichgewichtspotential eine Monolage aus, die als Unterpotentialschicht (**Under Potential Deposition Schicht**) bezeichnet wird.

Das weitere Kristallwachstum erfolgt je nach verwendeten Parametern in einer der drei folgenden Wachstumsformen. Ist die Oberflächendiffusion schnell oder ist die Abscheidung auf Adatomplätze zum Beispiel durch organische Additive behindert, dann werden die abgeschiedenen Atome an die Halbkristallagenplätze angelagert und der Kristall wächst lagenweise. Diese Wachstumsform wird auch als Frank-van-der-Merve-Modus bezeichnet [169]. Ist die Oberflächendiffusion zu langsam, so daß die Adatome die energetisch günstigen Plätze nicht erreichen können und sich ständig neue Keime auf der Oberfläche bilden, dann tritt Inselwachstum auf (Volmer-Weber-Wachstumsmodus [170]). Die Oberfläche zeigt dann eine sehr rauhe Oberflächenmorphologie, während sie im ersten Fall glatt ist. Der Stranski-Krastanow-Wachstumsmodus [171] entspricht einem Inselwachstum mit vorangehender Ausbildung einer Unterpotentialschicht.

Wird die Abscheidung gestoppt, dann befindet sich die rauhe Oberfläche nicht im Gleichgewicht. Mit der Krümmung, die an den verschiedenen Stellen der Oberfläche einen unterschiedlichen Wert besitzt, ist eine vergrößerte Oberflächenenergie verbunden, die sich aus der Oberflächenspannung ergibt. Fügt man diesen Beitrag der Oberflächenenergie zum Nernst-Potential hinzu [16], so erhält man:

$$U_N(a_{Me}, r) = U_N(a_{Me}) - 2 \frac{\gamma v_{Me}}{z F} \frac{1}{r} \quad (2.8)$$

γ : Oberflächenspannung¹⁰
 v_{Me} : Molares Volumen
 r : Krümmungsradius

Für einen Krümmungsradius von 10 nm, ergibt sich je nach Material eine Verschiebung des Nernst-Potentials um 15-40 Millivolt. Das von der Krümmung abhängende Nernst-Potential bewirkt, daß sich an einer aufgerauhten Oberfläche die Gebiete mit einer großen Krümmung auflösen und sich das Material in den Gebieten mit einer geringen Krümmung wieder abscheidet. Insgesamt kommt es deshalb zu einem Glätten der Oberfläche, bis sich die Oberfläche wieder im thermischen Gleichgewicht befindet. Der Glättungsprozeß wird als Ostwaldreifung bezeichnet [172, 173].

2.3.2. Reaktivität von Metallpartikeln

Im letzten Abschnitt wurde beschrieben, wie das Nernst-Potential von der Clustergröße abhängt. Die Clustergröße beeinflusst jedoch nicht nur das Gleichgewicht zwischen Metallabscheidung und Auflösung, sondern bewirkt auch eine Veränderung der Reaktivität. In der technischen Katalyse werden deshalb bevorzugt hochdisperse Katalysatorpartikel eingesetzt, deren Reaktivität besonders groß ist. In diesem Abschnitt sollen einige Gründe für die Abhängigkeit der Reaktivität von der Partikelgröße dargestellt werden.

Die Reaktivität einer Elektrode bezüglich einer bestimmten Reaktion läßt sich über den mit der Reaktion verbundenen Stromfluß bei vorgegebenen elektrochemischen Bedingungen (Elektrodenpotential, Elektrolytzusammensetzung, Temperatur etc.) definieren. Der Vergleich der Reaktivität verschiedener Elektrodenmaterialien erfolgt an Hand der spezifischen Massenaktivität oder der spezifischen Oberflächenaktivität [12]. Unter der spezifischen Massenaktivität eines Katalysators versteht man die Elektrodenaktivität bezogen auf die eingesetzte Katalysatormasse. Diese Größe ist vor allem für technische Diskussionen von Bedeutung, da sich über die spezifische Massenaktivität die Katalysatorkosten ergeben. Da elektrochemische Reaktionen stets an der Oberfläche des Katalysators ablaufen, steigert ein großes Oberflächen- zu Volumenverhältnis die spezifische Massenaktivität. Diese Steigerung läßt sich nicht beliebig fortsetzen, da Partikel, die nur aus wenigen Atomen bestehen, andere chemische Eigenschaften besitzen als die Oberfläche eines ausgedehnten Festkörpers. Vom physikalisch-chemischen Standpunkt ist es deshalb interessanter, wenn die spezifische Oberflächenaktivität, also die Aktivität bezogen auf die eingesetzte Katalysatoroberfläche, betrachtet wird.

¹⁰Auf eine Betrachtung der Oberflächenenergie in Abhängigkeit der kristallographischen Orientierung der verschiedenen Flächen wird der Einfachheit halber verzichtet.

Gegenüber einer glatten Oberfläche bedingt die gekrümmte Oberfläche eines Clusters ein verändertes Zahlenverhältnis zwischen Eck-, Kanten- und Flächenplätzen. Bei gleicher Form wächst mit abnehmender Größe das Eckplatz- zu Kantenplatzverhältnis und das Kantenplatz- zu Flächenverhältnis. Läuft eine Reaktion bevorzugt an den Kanten- oder Eckplätzen des Katalysators ab, dann wird die spezifische Oberflächenaktivität mit abnehmendem Partikelradius steigen.

Ist die betrachtete Reaktion durch die Diffusion der Ionen in der Lösung kontrolliert, dann ändert sich bei einer Verringerung der Katalysatoroberfläche der Stoffumsatz in einem wesentlich geringeren Maße. Liegen isolierte Katalysatorpartikel auf einem inerten Substrat vor, dann sind diese Partikel im Fall der diffusionskontrollierten Reaktion von einer Verarmungszone¹¹ umgeben. Die Steigerung der spezifischen Oberflächenaktivität geht in eine Sättigung über, wenn sich die Verarmungszonen nicht mehr überlappen. Die spezifische Oberflächenaktivität hängt in diesem Fall also von der räumlichen Anordnung der Reaktionszentren und vom Stofftransport in ihrer Nähe ab.

Außer diesen beiden rein geometrisch bedingten Einflüssen gibt es auch Einflüsse, die sich aus der energetischen Situation der Katalysatorpartikel ergeben. Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, daß sich das Nernst-Potential mit abnehmendem Teilchendurchmesser zu negativeren Werten hin verschiebt. Plieth zeigte [16], daß auch das Nullladungspotential um etwa den gleichen Betrag zu negativeren Werten verschoben wird. Die Oberflächenladungsdichte hängt deshalb von der lokalen Oberflächenkrümmung ab. Bereiche mit kleinem Krümmungsradius besitzen eine positivere Oberflächenladung als glatte Bereiche.

Nach Trasatti [174] ist mit einer Änderung des Nullladungspotentials auch eine Änderung der Austrittsarbeit verbunden. Diese Änderung kann sich wiederum auf die spezifische Oberflächenreaktivität auswirken.

Für sehr kleine Abmessungen der Partikel können sich auch Änderungen in der elektronischen Bandstruktur des Metalls ergeben. Ausgehend von den elektronischen Zuständen eines isolierten Atoms, die durch die Adsorption auf einem Substrat verbreitert werden, kommt es durch Zusammenlagerung mehrerer Atome allmählich zur Ausbildung einer Bandstruktur, wie sie für das Katalysatormaterial typisch ist. Mason [175] hat mit Photoemissions-, Auger- und Röntgenabsorptionsspektroskopie den Einfluß der Clustergröße auf die Bandstruktur des Clustermaterials untersucht. Der Einfluß wird vor allem für Partikel, die weniger als größenordnungsmäßig 100 Atome enthalten, signifikant. Bei einem Bindungsabstand von 0,3 Nanometer entspricht dies einem Partikeldurchmesser von etwa 1,4 Nanometer. Bei Palladiumcluster wurde durch tunnelspektroskopische Messungen eine Änderung der Bandstruktur in Abhängigkeit von der Clustergröße nachgewiesen [153]. Für Partikeldurchmesser unter einem Nanometer zeigte sich eine Bandlücke von 120-150 meV, ein Hinweis auf einen Metall-Nichtmetallübergang.

¹¹In einigen Fällen kann es sich auch um eine Anreicherungszone der Produkte handeln

2.3.3. Die Elektrochemie unter der Tunnelspitze

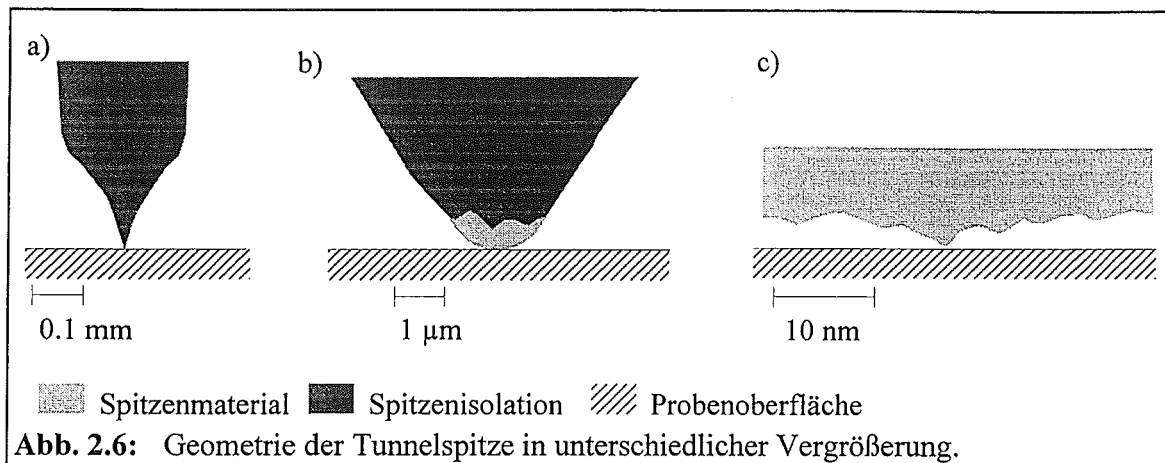
In Abschnitt 2.1.3 wurde dargestellt, wie der Elektrolyt den Tunnelprozeß beeinflusst. In diesem Abschnitt soll nun die umgekehrte Fragestellung behandelt werden, welchen Einfluß der Abbildungsprozeß auf die elektrochemischen Prozesse auf der Oberfläche hat.

In vielen Fällen besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den Resultaten von in-situ tunnelmikroskopischen Experimenten und den Ergebnissen, die mit anderen Methoden gewonnen worden sind. In anderen Fällen, insbesondere denjenigen, bei denen durch die elektrochemischen Bedingungen morphologische Veränderungen induziert werden, finden sich jedoch Ergebnisse, die nicht mit den Erwartungen übereinstimmen, die sich aus anderen Experimenten ergeben. Es stellt sich deshalb die Frage, inwieweit die Oberflächenmorphologie durch die Methode beeinflusst wird.

Aus tunnelmikroskopischen Untersuchungen an Luft und im Vakuum ist bekannt, daß zwischen Spitze und Probenoberfläche eine Kraftwechselwirkung besteht. Es handelt sich hierbei in erster Linie um van der Waals- und elektrostatische Kräfte [65]. Diese Kräfte zeigen eine starke Abstandsabhängigkeit und werden deshalb durch die Tunnelbedingungen beeinflusst. Unter ungünstigen Bedingungen kann es auch zu einem direkten mechanischen Kontakt zwischen Tunnelspitze und Probe kommen.

In Anwesenheit einer Flüssigkeit im Tunnelspalt tritt zusätzlich eine Kraftübertragung durch die Flüssigkeit auf. In-situ rasterkraftmikroskopische Untersuchungen haben gezeigt, daß sich die Annäherung der Spitze an die Probe durch Kraftoszillationen bemerkbar macht [176]. Diese Oszillationen wurden mit dem Verdrängen einzelner Flüssigkeitsschichten interpretiert. Eine zusätzliche Kraftübertragung kommt in Flüssigkeiten durch das Rastern der Spitze zustande. Bei typischen Bewegungsgeschwindigkeiten von etwa einem Mikrometer pro Sekunde herrschen im Tunnelspalt hohe Geschwindigkeitsgradienten zwischen den Flüssigkeitsschichten. Mit der Scherung der Flüssigkeit ist eine entsprechende Kraftübertragung auf die Probenoberfläche verbunden.

Innerhalb der Doppelschicht wird die Elektrolytzusammensetzung und der Potentialverlauf durch das Elektrodenpotential bestimmt. Unter elektrochemischen Bedingungen stellt die Tunnelspitze eine zusätzliche Elektrode dar. In verdünnten Elektrolyten, in denen die Doppelschicht relativ dick ist, kann es im Tunnelspalt zu einer Überlappung zwischen den Doppelschichten der Probe und der Spitze kommen. Diese Situation bedeutet einen Potentialeinfluß der Spitze auf die Potentialverteilung vor der Elektrode. Rechnungen von Henderson und Chan [177] zeigen, daß die Potentialverteilung im Tunnelspalt tatsächlich eine sehr komplexe Abhängigkeit von den gewählten Oberflächenpotentialen und der Tunnelgeometrie besitzt. Die Übertragbarkeit der Ergebnisse auf die reale Situation ist insoweit fraglich, weil das Modell auf einer stark idealisierten Spitzengeometrie und einer Beschreibung des Elektrolyten durch Punktladungen in einem homogenen Medium basiert. Da der Tunnelabstand in der Größe des Solvatisierungsradiuses liegt, sind diese Annahmen möglicherweise unzureichend.



Bei Prozessen, die mit Materialtransport aus dem oder in den Elektrolyten verbunden sind, kann der Stofftransport durch die Spitze gestört werden. In Abbildung 2.6 ist die Geometrie des Tunnelspalts in drei verschiedenen Vergrößerungen dargestellt. Offensichtlich geht die dreidimensionale Diffusionsgeometrie der freien Elektrodenoberfläche in der Nähe der Spitze allmählich in eine zweidimensionale Diffusionsgeometrie über. In einer Umgebung von 10-100 Nanometer um die Tunnelspitze ist die Diffusionsgeometrie ähnlich wie in einer Dünnschichtzelle. Werden Metallionen aus dem Elektrolyten abgeschieden, so kommt es wegen des verringerten Materialtransports unter der Spitze zu einer Verarmung an Metallionen. Die Abscheidung kann also unter der Spitze schon bei kleineren Stromdichten durch Diffusion gehemmt sein, als weiter von ihr entfernt. Bei der Metallauflösung kann es zu einem entsprechenden Effekt kommen. Durch die verringerte Diffusion ist in diesem Fall die Konzentration der Metallionen im Tunnelspalt größer als in einiger Entfernung von der Spitze. Da das Nernst-Potential von der lokalen Ionenkonzentration abhängt, wird die Auflösungsstromdichte unter der Spitze verringert. In beiden Fällen ist also die mit einem Materialfluß verbundene Reaktion unter der Spitze retardiert. In numerischen Berechnungen der Strom- und Potentialverteilung in der Nähe der Tunnelspitze wurde diese qualitative Argumentation bestätigt [178, 179]. Es zeigt sich, daß bei der Metallabscheidung in der Umgebung des Tunnelspaltes die lokale Stromdichte verringert ist. Auch in diesem Fall hängt die Größe des Einflusses stark von der angenommen Geometrie der Spitze und den Potentialverhältnissen ab.

Unter gewissen Umständen kann der Tunnelstrom chemische Veränderungen hervorrufen. Der Tunnelstrom liegt typischerweise in der Größenordnung von einem Nanoampere. Im Idealfall ist er auf ein einzelnes Atom auf jeder Seite des Tunnelspaltes konzentriert. Die sich daraus ergebenden Stromdichten liegen in der Größenordnung von einem Megaampere pro Quadratzentimeter. Auf schlecht leitenden Oberflächen kann es durch die hohen Stromdichten zur lokalen Aufladung kommen. Unter diesen Umständen werden an Halbleitern die Bänder in der Nähe des Tunnelkontakts verbogen und damit die Oberflächenchemie lokal verändert.

Befinden sich auf der Oberfläche Moleküle, deren bindende oder antibindende Orbitale im energetischen Bereich der Tunnelelektronen liegen, so können diese Moleküle durch den Strom chemisch modifiziert werden. Foster et al. [180] schlagen diesen Mechanismus als Ursache für die Erzeugung von Strukturen auf einer Graphitoberfläche in einer organischen Lösung vor.

Probenhalter gefaßt ist, sowie vier Piezokeramikröhrchen (im folgenden als Piezos bezeichnet), die zur Bewegung der Probe relativ zur Spitze dienen. Der Piezo, der die Tunnelspitze in z-Richtung bewegt, steht in der Mitte eines gleichseitigen Dreiecks, das durch die anderen drei Piezos gebildet wird. Diese drei äußeren Piezos erlauben es, die Probe während der Bildaufnahme rasterförmig relativ zur Spitze zu bewegen. Dabei folgt die Probe der seitwärts gerichteten Biegebewegung der Piezos.

Die Grobpositionierung der Probe relativ zur Spitze erfolgt in einer anderen Bewegungsform, dem sogenannten Reibungs- Trägheitsmechanismus [183]. Die Piezos werden dabei mit einer Sägezahnspannung ausgelenkt. Während der langsamen Spannungsänderung folgt die Probe auf Grund der Reibung den Piezos, während des schnellen Zurückspringens geht der Haftkontakt zwischen Probe und den Piezos verloren. Als Nettoeffekt ergibt sich eine Bewegung der Probe in Richtung der langsamen Auslenkung des Piezos.

Die Bewegung der Probe in z-Richtung ist durch drei unter 120° angeordnete Rampen am Probenhalter möglich, auf denen die Piezos ruhen [182, 183]. Werden die Piezos nicht wie bei der lateralen Bewegung in die gleiche Raumrichtung bewegt, sondern entlang eines Kreises um den z-Piezo, so bewegen sich die Auflagepunkte der Piezos entlang der Rampen und die Probe wird schraubenförmig auf die Spitze zu oder von ihr weg bewegt. Die Annäherung der Probe wird von der Elektronik unterbrochen, wenn der Tunnelabstand erreicht worden ist.

Die mechanische Tunneleinheit ist sehr kompakt und besitzt durch die symmetrische Anordnung der Piezos eine gute Stabilität gegenüber thermischer Drift. Je nach experimentellen Rahmenbedingungen beträgt die thermische Drift zwischen 0,1 und 10 nm/min.

In unmittelbarer Nähe zur Tunnelspitze befindet sich ein Vorverstärker für den Tunnelstrom. Der Vorverstärker ist zweistufig aufgebaut und wandelt den Tunnelstrom in eine Spannung um. Der so gewandelte Meßwert des Tunnelstroms wird an die Steuerungselektronik übertragen, wo er mit einem vorgegebenen Sollstrom verglichen wird. Dieser Sollstrom beträgt maximal 32 nA. Abweichungen zwischen dem Sollstrom und dem gemessenen Strom werden mit Hilfe der Auslenkungsspannung des z-Piezos kompensiert. Die Charakteristik der Regelstrecke kann mit Hilfe eines Proportional- und eines Integralreglers verändert werden. Die Regelspannung des z-Piezos wird entweder direkt oder über einen Hochpaßfilter an eine Analog-Digital-Wandlerkarte (A/D-Karte) im Auswertungsrechner weitergeleitet. Die digitale Darstellung der Werte im Rechner erfolgt als 8-bit Werte, also in 256 verschiedenen Stufen.

Die direkte Übertragung der Regelspannung hat den Vorteil, daß sich aus den Daten die gemessene Topographie, das heißt die relative Höhe der Spitze an jeder Stelle der gemessenen Probenfläche bestimmen läßt. Die Auflösungsgrenze in z-Richtung beträgt nach der Digitalisierung $1/256$ des maximalen im Bild auftretenden Höhenunterschieds. Ist die Probenoberfläche geneigt, so wird ein großer Teil der digitalen Auflösung zur

3. Experimenteller Aufbau

In der Arbeit werden Metallcluster auf Graphit- und Goldsubstraten mit einem in-situ elektrochemischen Rastertunnelmikroskop untersucht. Der erste Teil dieses Abschnitts beschreibt den Aufbau dieses Rastertunnelmikroskops. Der folgende Teil beschäftigt sich mit einem entscheidenden Bestandteil des Tunnelmikroskops, der Tunnelspitze und ihrer Präparation. Anschließend wird der Meßaufbau vorgestellt, wie er zu den rein elektrochemischen Untersuchungen der Elektroden verwendet wurde. Der Abschnitt endet mit der Darstellung der Probenpräparation.

3.1. Aufbau des in-situ Tunnelmikroskops

Für die Messungen wurden zwei verschiedene Tunnelmikroskope verwendet. Die meisten Messungen wurden mit einem umgebauten Tunnelmikroskop der Firma Delta-Phi-Elektronik (BEETLE-Typ STM) durchgeführt. Mit einem Tunnelmikroskop der Firma Park Scientific Instrument (PSI-STM) wurde schwerpunktmäßig die Modifikation von Graphitoberflächen durch gepulste Änderungen der Tunnelspannung (Abschnitt 4.4) untersucht.

3.1.1. Das Delta-Phi Rastertunnelmikroskops

Das sogenannte BEETLE-Typ Rastertunnelmikroskop [181, 182] ist aus drei Komponenten zusammengesetzt: der mechanischen Tunneleinheit mit dem Vorverstärker für den Tunnelstrom, der elektronischen Regelungseinheit und einer A/D-D/A-Wandlerkarte mit einer schnellen mathematischen Verarbeitungseinheit in einem Computer (486-AT).

Die mechanische Tunneleinheit (siehe Bild 3.1) besteht aus der Probe, die in einem

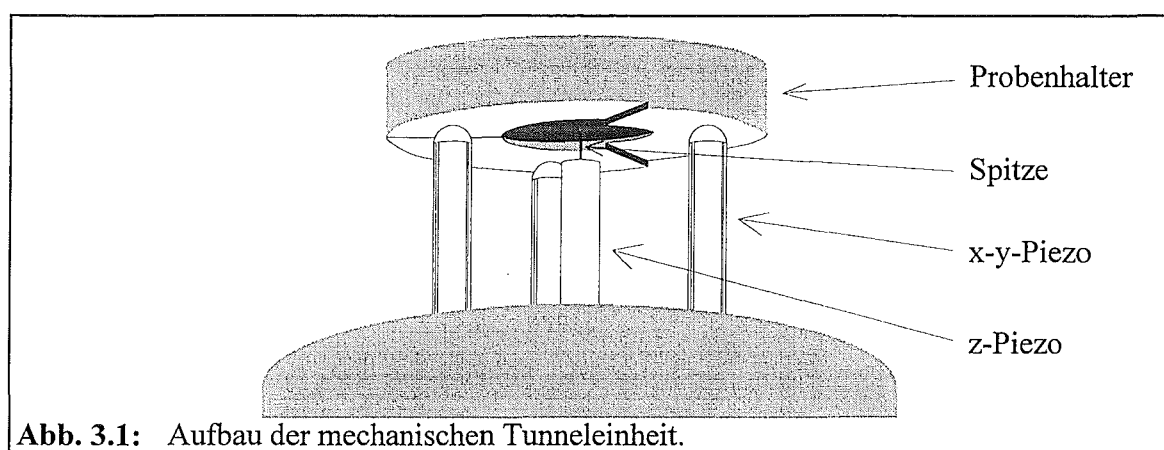


Abb. 3.1: Aufbau der mechanischen Tunneleinheit.

Darstellung der Neigung benötigt. Höhenänderungen, die klein im Vergleich zum gesamten Höhenunterschied sind, wie zum Beispiel atomare Stufen, erscheinen lediglich als kleine Änderungen im Wertebereich oder werden gar nicht mehr aufgelöst. Der Hochpaßfilter filtert langsame Änderungen der z-Piezoauslenkung, wie sie z.B. beim Abbilden einer Probenneigung entstehen, weg. Schnelle Änderungen, die zum Beispiel mit dem Abbilden einer Stufe verbunden sind, werden ungedämpft übertragen. Mit diesem Übertragungsmodus lassen sich Stufen wesentlich leichter erkennen. Das Instrument bietet die Möglichkeit, die Höhe von Stufen durch den Vergleich mit einem Referenzmuster abzuschätzen.

Das STM kann in zwei verschiedenen Steuerungsmodi betrieben werden. Im sogenannten Elektronik-Kontroll-Modus, dem Standardmodus, werden die Signale für die Auslenkung der x-y-Piezos von der Regelungseinheit erzeugt. In diesem Modus ist eine maximale horizontale Auslenkung der Probe von 0,51 Mikrometer möglich. Der abgebildete Probenausschnitt kann jeweils um den Faktor zwei bis zu einer Größe von 0,5 Nanometern verringert werden. Die Tunnelspannung beträgt maximal ± 5 Volt. Der Computer hat in diesem Modus ausschließlich die Aufgabe der Datenerfassung und Aufbereitung.

Im sogenannten Computer-Kontroll-Modus werden hingegen die Rasterbewegungen der Probe und die Tunnelspannung vom Rechner vorgegeben. Die maximale horizontale Auslenkung ist auf 50 Nanometer begrenzt. In diesem Modus sind tunnelspektroskopische Messungen möglich.

In beiden Modi werden die Daten während der Aufnahme als Grauwertbilder dargestellt. Werden die Daten mit dem oben beschriebenen Hochpaßfilter übermittelt, so vermitteln die Bilder den Eindruck einer von links beleuchteten Topographie. Stufen, die von links nach rechts ansteigen, werden hell dargestellt, solche die abfallen, werden dunkel dargestellt. Flächen bekommen einen Grauwert zugeordnet, der sich aus ihrer Neigung ergibt. Diese Bilder werden in der Arbeit durch den Zusatz HPF (für Hochpaßfilter) in der Legende gekennzeichnet. Bilder, die ohne Filterung übertragen wurden, werden mit dem Begriff GWB (für Grauwertbild) versehen (eine ausführliche Erklärung der Bildunterschriften findet sich im Abschnitt 3.4).

Elektrochemische Erweiterung

Für die Abbildung von Elektrodenoberflächen im Elektrolyten muß die Probe, anders als in der für dieses Instrument sonst üblichen Weise, unterhalb der Tunnelspitze liegen. Es bedurfte deshalb einiger experimenteller Ergänzungen, um die in-situ Tunnelmikroskopie zu ermöglichen.

Das Tunnelmikroskop ist auf einem Bleiziegel befestigt, welcher um eine Achse drehbar in einem Stahlgerüst gelagert ist. Durch diese Lagerung ist es möglich, das Mikroskop mit der Probe sowohl über als auch unter der Spitze zu betreiben. Die für den lateralen Transport der Probe notwendige Anpreßkraft des Probenhalters gegen die Piezos wird durch drei

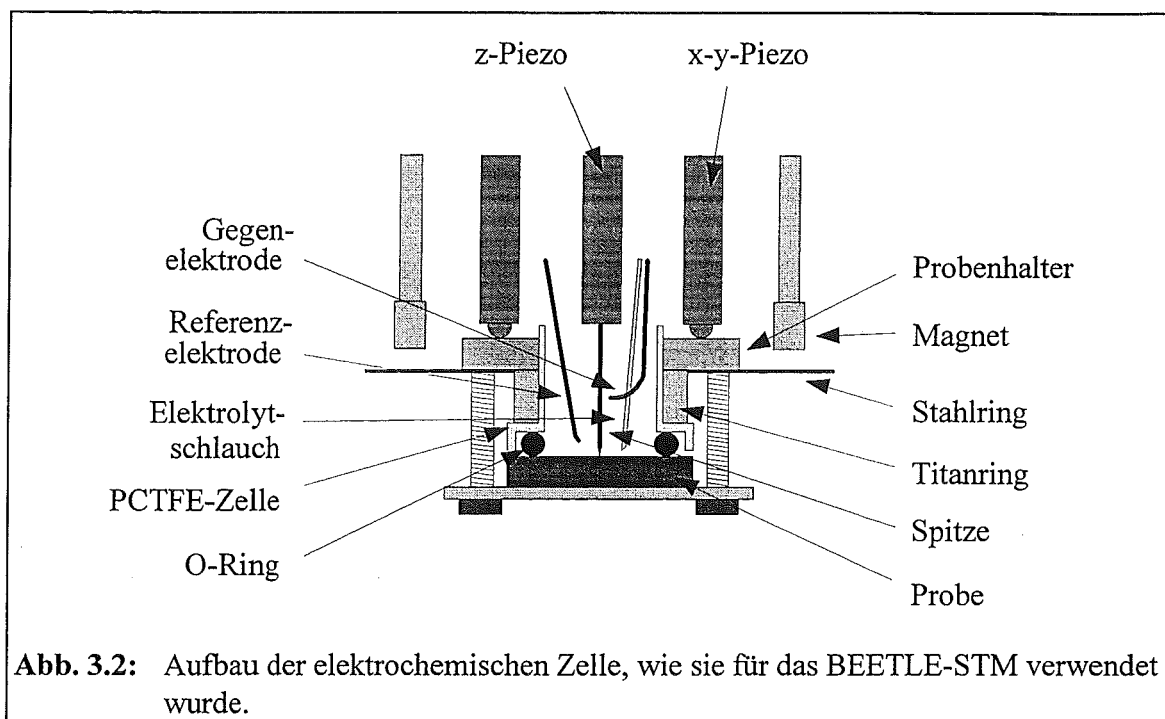


Abb. 3.2: Aufbau der elektrochemischen Zelle, wie sie für das BEETLE-STM verwendet wurde.

Permanentmagnete erzeugt, die den Probenhalter an einem Stahlring berührungsfrei nach oben ziehen.

Das Stahlgerüst ruht auf vier Schwingungsfüßen. Die Kombination aus dem Gewicht des Bleiziegels mit der Federkonstanten der Schwingungsfüße verleiht dem gesamten System eine mechanische Resonanzfrequenz von etwa einem Hertz. Akustische Geräusche oder Gebäudeschwingungen, wie zum Beispiel Trittschall, besitzen eine höhere Frequenz und werden deshalb in dieses Resonanzsystem nur stark gedämpft eingekoppelt. Unter den üblichen Experimentbedingungen wurden keine Störungen durch Einkopplung von solchen Schwingungen beobachtet.

Für die in-situ elektrochemischen Untersuchungen wurde eine Zelle konstruiert, die einerseits mit dem oben beschriebenen Probenhalter kompatibel ist, andererseits aber auch den Anforderungen der Elektrochemie genügt (siehe Bild 3.2). Die Zelle besteht aus einem PCTFE-Hohlzylinder¹² und der Probe, die über einen Kalrez-O-Ring¹³ an diesen Zylinder angepreßt wird. Die Probe wird durch ein Titanblech gegen den Dichtring gedrückt. Ein um die Zelle angebrachter Titanring nimmt die Anpreßkräfte auf und verbessert dadurch die mechanische Stabilität der Anordnung. Die durch den Dichtring begrenzte Probenoberfläche beträgt 0,5 cm². Aus der Zellenhöhe von 10 mm ergibt sich ein geometrisches Zellvolumen von 0,5 ml. Um einen Kontakt des Elektrolyten mit dem z-Piezo zu vermeiden, wird die Zelle im Experiment nur mit 0,2-0,3 ml gefüllt. Neben der Tunnel-

¹²Polychlortrifluorethylen (Kel-F®)

¹³Kalrez® ist ein Perfluorelastomer der Firma Du Pont, dessen Elastizität mit Viton vergleichbar ist und der eine chemische Beständigkeit wie Teflon besitzt.

spitze sind zwei Elektrodenhalter installiert, die es ermöglichen, Metalldrähte mit einem Durchmesser von 0,25 mm als Elektroden zu benutzen.

Das Probenpotential wird durch den Kontakt mit dem Titanblech auf Masse gelegt. Diese Potentialwahl erlaubt einen ungestörten Betrieb des Tunnelmikroskops. Unter potentiostatischen Meßbedingungen wird der Arbeitselektrodenzugang des Potentiostaten ebenfalls auf Masse gelegt. Als Referenzelektrode wurde entweder ein elektrochemisch oxidiertes Golddraht als eine Gold-Goldoxidelektrode oder für die Experimente in kupferionenhaltigen Elektrolyten ein Kupferdraht eingesetzt. Als Gegenelektrodenmaterial wurde meist Platindraht, für die Experimente in kupferionenhaltiger Lösung auch Kupferdraht gewählt. Der Gasraum über der elektrochemischen Zelle kann mit Inertgas gespült werden. Bei den elektrochemischen Messungen wurde Argongas¹⁴ verwendet. Ein Teflonschlauch ermöglicht es, den Elektrolyten unter Beibehaltung der Inertgasatmosphäre zu wechseln. Der Elektrolytwechsel kann während eines tunnelmikroskopischen Experiments erfolgen, ohne daß der Bildausschnitt verloren geht.

Die Tunnelspitze stellt in einem in-situ elektrochemischen STM eine vierte Elektrode dar. Der über die Spitze fließende Strom setzt sich aus dem Tunnelstrom und einem Faradayschen Strom zusammen. Da sich der Faradaysche Strom störend auf die Regelung des Tunnelabstands auswirkt, ist es unerlässlich, diesen zu minimieren. Die einfachste Möglichkeit besteht darin, die Metalloberfläche der Spitze durch eine geeignete Isolierung so weit wie möglich zu verringern. Die Realisierung dieser Möglichkeit wird im Abschnitt 3.2.2 beschrieben. Außerdem ist es günstig, das Potential der Tunnelspitze so zu wählen, daß möglichst keine Faraday-Prozesse auftreten. Im konventionellen Betrieb des Rastertunnelmikroskops wird das Potential der Spitze über die Tunnelspannung relativ zum Potential der Probe definiert. Wenn in einem in-situ tunnelmikroskopischen Experiment das elektrochemische Potential der Probe geändert wird, so ändert sich damit auch das elektrochemische Potential der Spitze um den gleichen Betrag. Dies kann zu einer unerwünschten Abhängigkeit des Faradayschen Stroms über die Spitze vom Probenpotential führen. In den Experimenten wurde deshalb ein sogenannter Bipotentiostat eingesetzt, der es ermöglicht, das Potential der Spitze entweder relativ zur Referenzelektrode oder relativ zur Probe zu definieren. Der Bipotentiostat wurde durch eine Ergänzungsschaltung zum Potentiostaten realisiert, die speziell für die Anforderungen des BEETLE-STM entwickelt worden ist.

Erweiterung zur Erzeugung von Nanostrukturen

Für die gezielte Strukturierung der Probe durch die Spitze ist es notwendig, die Tunnelspannungen mit kurzen Pulsen (Amplitude einige Volt, Dauer einige Mikro- bis Millisekunden) zu verändern. Da das Potential der Spitze wegen der Verstärkerelektronik des

¹⁴Argon von Messer Griesheim mit einer Reinheit >99,999%

Tunnelstroms nur in einer zeitlich gedämpften Form variiert werden kann (die Zeitkonstante beträgt etwa 1 ms), erweist es sich als günstiger, das Potential der Spitze konstant zu halten und das Probenpotential zu verändern. Hierfür wird die Probe durch eine dünne Teflonscheibe vom Titanblech isoliert und elektrisch mit einem Pulsgenerator¹⁵ verbunden. Der Pulsgenerator hält das Probenpotential während der Zeit, in der kein Puls angelegt wird, konstant auf Masse und ermöglicht so die ungestörte Ausführung von tunneltunnelmikroskopischen und elektrochemischen Messungen. Während des Pulses wird das Probenpotential dann um den gewünschten Betrag variiert. Mit dem verwendeten Aufbau ist es möglich, die Tunnelspannung durch rechteckige Spannungspulse mit einer Amplitude bis zu 10 Volt und Pulsdauern bis hinab zu einer Mikrosekunde zu verändern.

3.1.2. Das PSI Rastertunnelmikroskop

Im folgenden werden die wesentlichen Unterschiede zwischen beiden Aufbauten dargestellt.

Das PSI-STM¹⁶ besitzt im Unterschied zum BEETLE-STM keine analoge Steuerungseinheit. Alle Funktionen des Mikroskops sind über ein Programm auf einem Steuerungsrechner (486-AT) zugänglich.

Der mechanische Aufbau des PSI-STM unterscheidet sich wesentlich vom BEETLE-STM. Die Probe wird über eine Magnethalterung an einen einzigen Piezo fixiert, der diese in alle drei Raumrichtungen bewegt. Die maximale Auslenkung in horizontaler Richtung beträgt 5 Mikrometer. Die Spitze ist über der Probe an dem sogenannten STM-Kopf befestigt. Die Grobpositionierung der Spitze erfolgt in horizontaler Richtung durch zwei Feingewindeschrauben, die es ermöglichen, die Spitze um einige Millimeter relativ zur Probe zu verschieben. In vertikaler Richtung wird der STM-Kopf durch drei Schrittmotoren bewegt. Die Annäherung der Spitze wird durch das Steuerprogramm kontrolliert und beim Erreichen des Tunnelabstands abgebrochen. Das Tunnelmikroskop steht auf einer schweren Steinplatte, die an vier Gummiseilen in einem Stahlrahmen aufgehängt ist. Die Eigenfrequenz der Aufhängung beträgt etwa ein Hertz und verhindert damit die störende Einkopplung von Gebäudeschwingungen.

Der Tunnelstrom wird hinter dem Vorverstärker in ein digitales Signal gewandelt und dann zu einer Prozessorkarte in dem Steuerungsrechner weitergeleitet. Die Spannungen für die Auslenkung des Piezos werden im Rechner erzeugt. Die Charakteristik der digitalen Regelung der z-Auslenkung kann über das Programm eingestellt werden. Die Größe und Position des Bildausschnitts sowie die Rastergeschwindigkeit werden ebenfalls über das Programm vorgegeben.

¹⁵26G3 Pulse Generator der Firma Tektronix

¹⁶Typenbezeichnung des Tunnelmikroskops Auto Probe CP

Für die Messungen im Elektrolyten wurde eine elektrochemische Zelle konstruiert. Die Zelle besteht aus einem PCTFE-Hohlzylinder und der Probe, die über einen O-Ring gegen diesen Hohlzylinder gepreßt wird. Die Anpreßkraft wird durch Verschraubung des PCTFE-Hohlzylinders mit dem Probenhalter erzeugt. Auf der Oberseite des Hohlzylinders befinden sich zwei Elektrodenhalter, die Metalledröhte mit einem Durchmesser von 0,5 mm aufnehmen können. In die Zelle ragt ein Teflonschlauch, der das Auswechseln des Elektrolyten erlaubt.

Zur Kontrolle des Potentials wurde an die Zelle ein Potentiostat¹⁷ angeschlossen. Als Referenzelektrode diente in den Messungen eine Gold-Goldoxidreferenzelektrode. Ein Platindraht wurde als Gegenelektrode verwendet.

Für die Erzeugung der Nanostrukturen wurde ein Pulsgenerator¹⁸ angeschlossen, der das Potential der Probe relativ zur Spitze verändert. Auf Grund von Impedanzen in der Zuleitung zur Probe werden die Pulsflanken verzerrt. Für die minimale Pulsdauer von 1 Mikrosekunde ist die Abweichung von der idealen rechteckigen Pulsform nur geringfügig.

¹⁷Potentiostat der Firma EG&G

¹⁸HP 214B Pulse Generator der Firma Hewlett Packard

3.2. Präparation der Tunnelspitzen

Die Form der Tunnelspitze, genauer gesagt, die letzten Nanometer der Tunnelspitze sind von entscheidender Bedeutung für die Abbildung im Tunnelmikroskop. Seit dem Beginn der Tunnelmikroskopie sind eine Vielzahl von Verfahren zur Präparation der "optimalen" Spitzengeometrie entwickelt worden. Für die Verwendung der Spitzen in der in-situ Rastertunnelmikroskopie kommt zusätzlich die Notwendigkeit einer geeigneten Isolierung der Spitzen hinzu. Im folgenden werden die in der Arbeit verwendeten Verfahren zur Herstellung von isolierten Tunnelspitzen vorgestellt.

3.2.1. Ätzen der Tunnelspitzen

Die STM-Messungen wurden mit 0,25 mm dicken Platin-Iridium- (90/10) beziehungsweise für die Untersuchungen mit dem PSI-Mikroskop mit 0,5 mm dicken Platindrähten durchgeführt.

Die Spitzen wurden durch elektrochemisches Ätzen in alkalischer Zyanidlösung (6 M KCN, 2 M NaOH, bzw. 6 M NaCN, 2 M KOH) hergestellt. Als Gegenelektrode diente ein Platindraht. Der Ätzbereich wurde durch zwei über das Spitzenmaterial geschobene Teflonschläuche auf eine Länge von etwa 1 mm eingeschränkt (siehe Abbildung 3.3). Beim Anlegen einer periodischen Rechteckspannung mit einer Amplitude von 8 V und einer Frequenz von 80 Hz wird der Draht in dem Spalt zwischen beiden Teflonschläuchen geätzt. Die Spannung wurde abgeschaltet, nachdem der untere Teil des Drahts auf den Boden des Ätzgefäßes gefallen ist. Beide Drahtstücke wurden nach der Entnahme aus dem Ätzgefäß gründlich mit Wasser abgespült.

Die Spitzenform wurde dann unter einem Lichtmikroskop überprüft. Die meisten Spitzen zeigten eine hyperbolisch zulaufende Form, die in einen Spitzenradius in der Größen-

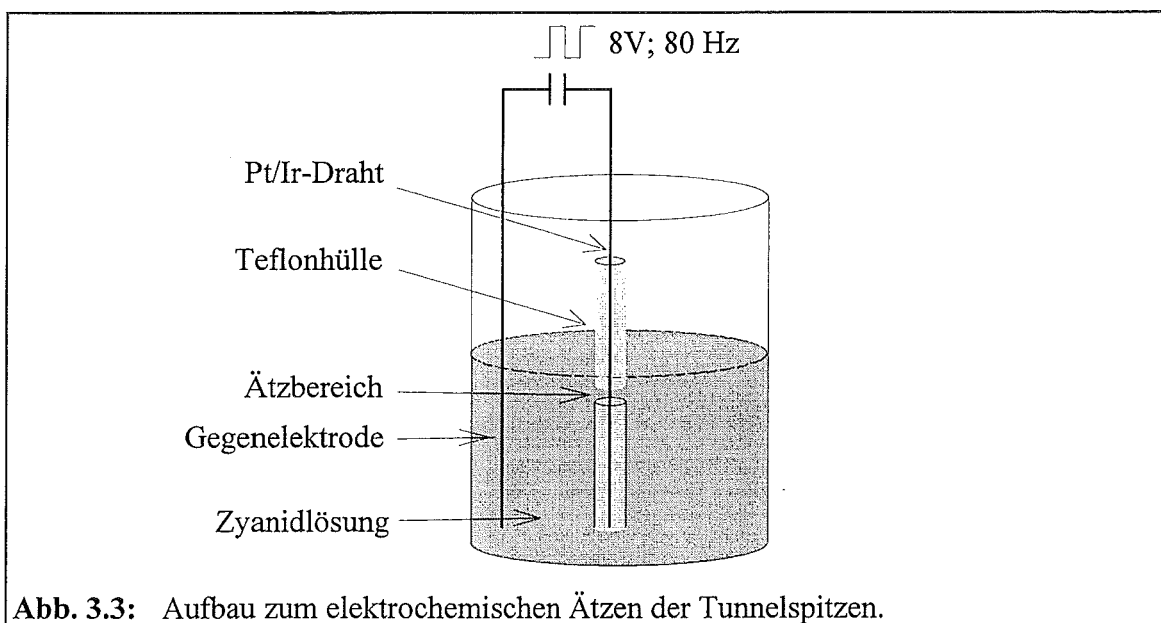


Abb. 3.3: Aufbau zum elektrochemischen Ätzen der Tunnelspitzen.

Durch eine Kupferabscheidung auf die isolierten Spitzen wurde überprüft, welcher Bereich der Spitze nicht isoliert war. Unter dem Lichtmikroskop war nur am vorderen Ende der Spitze abgeschiedenes Kupfer zu erkennen.

Die verwendeten Präparationsparameter wurden variiert²², ohne daß sich ein Einfluß auf die Abbildungseigenschaften der Spitze feststellen ließ.

Seit dem Beginn der in-situ Tunnelmikroskopie wurden eine Vielzahl von Verfahren zur Spitzenisolation entwickelt [184]. Viele Verfahren, wie zum Beispiel das Auftragen einer Apiezonwachs- oder Polymerschicht [186], bedürfen in einem hohen Maße der manuellen Geschicklichkeit und Erfahrung des Anwenders. Das vorgestellte Verfahren ermöglicht es, in einer einfachen und reproduzierbaren Weise Spitzen zu isolieren. Die Isolation zeigt darüber hinaus eine hohe mechanische Widerstandsfähigkeit, die beim Einbau in das Tunnelmikroskop von Vorteil ist.

²²Die Ätzspannung wurde zwischen 6 und 10 Volt verändert. Für die Abscheidung wurden Ströme zwischen 80 und 100 μ A und Zeiten zwischen 15 und 30 Sekunden gewählt. Das Aushärten erfolgte bei Temperaturen zwischen 150 und 200°C über 15 bis 45 Minuten.

ordnung von einem Mikrometer endete. Erfolgte das Abschalten der Ätzspannung nicht schnell genug, so war die Spitze, die aus dem oberen Teil des Drahtes entstanden war, durch das Nachätzen stumpfer geworden. Für den nachfolgenden Isolierungsschritt wurden nur Spitzen verwendet, die im Lichtmikroskop spitz zuliefen.

3.2.2. Isolierung der Tunnelspitzen

Die Tunnelspitzen wurden mit einem anodischen Tauchlack isoliert. Die Präparation erfolgte in Anlehnung an das von Bach et al. entwickelte Verfahren [184]. Der Tauchlack¹⁹ wurde elektrophoretisch mit einem Strom von 100 Mikroampere für eine Dauer von 30 Sekunden auf die Spitze aufgebracht. Als Gegenelektrode diente eine Platinspirale, die die Spitze in einem Abstand von etwa 4 Millimeter umgibt. Nach der Abscheidung wurden die Spitzen aus dem Tauchlackbad entnommen und mit Wasser von der restlichen Tauchlacklösung gereinigt. Danach wurden die Spitzen zum Trocknen und Aushärten des Tauchlacks für eine halbe Stunde in einem Trockenschrank bei etwa 180°C aufbewahrt.

Der Tauchlack besteht aus einer Polyacrylcarboxylsäure, die beim Aushärten weiter polymerisiert und dabei eine gute chemische und mechanische Beständigkeit erhält. Beim Erhitzen zieht sich der Film zusammen und legt dabei das vorderste Spitzenende mit der stärksten Krümmung frei.

Die isolierten Spitzen wurden durch zyklische Voltametrie in 10 mM Hexacyanoferrat(II)-Lösung²⁰ charakterisiert. Sie zeigten überwiegend die für Ultramikroelektroden typische quasistationäre Strom-Spannungsabhängigkeit. Aus dem Sättigungsstrom läßt sich unter Annahme einer hemisphärischen Diffusionsgeometrie die freie Elektrodenfläche nach folgender Gleichung berechnen:

$$I_d = 2\pi n_{\text{Redox}} F D c_{\text{Redox}} r \quad (3.9)$$

- I_d : Diffusionsgrenzstrom
- n_{Redox} : Wertigkeit der Redoxreaktion (hier 1)
- F : Faraday-Konstante
- D : Diffusionskonstante ($D = 6 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2/\text{s}$) [185]²¹
- c_{Redox} : Konzentration der redoxaktiven Spezies
- r : Radius der Mikroelektrode

Für den Radius ergaben sich typischerweise Werte um 0,5 Mikrometer, was einer freien Spitzenfläche von etwa $1,6 \mu\text{m}^2$ entspricht. In manchen Fällen war der Strom kleiner als die Auflösungsgrenze der Apparatur von 0,1 nA. Dies entspricht einer Spitzenfläche von weniger als $5 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^2$.

¹⁹Marke Glassophor ZQ 84-3211 der Firma BASF.

²⁰Kaliumhexacyanoferrat(II)-Trihydrat ($\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) (zur Analyse) der Firma Merck.

²¹und dort enthaltene Referenzen.

3.3. Elektrochemischer Meßaufbau

In Abschnitt 4.3.1 werden Messungen vorgestellt, in denen ligandenstabilisierte Metallcluster elektrochemisch durch zyklische Voltametrie in verdünnter wäßriger Perchlorsäurelösung und durch Elektrooxidation von Kohlenmonoxid charakterisiert wurden. Für diese Messungen wurde ein separater Versuchsaufbau benutzt.

Der Versuchsaufbau setzt sich zusammen aus einer Glaszelle, einem Potentiostaten²³ und einem X-Y-Schreiber²⁴.

Die Glaszelle (siehe Bild 3.4) besteht aus drei Teilbereichen, einem für die Arbeitselektrode, einem für die Referenzelektrode und einem für die Gegenelektrode. Die Arbeitselektrode wird über einen Dichtring²⁵ an einen Glasflansch angepreßt. Durch diese Anordnung wird gewährleistet, daß bei Messungen an hochorientierten Graphitoberflächen nur die Basalfläche in Kontakt mit dem Elektrolyten steht. Die elektrochemisch aktive Probenoberfläche beträgt $0,6 \text{ cm}^2$.

Als Referenzelektrode wurde eine reversible Wasserstoffelektrode (RHE für **R**eversible **H**ydrogen **E**lectrode) verwendet. Diese besteht aus einem Platindraht, der in einen mit Wasserstoff gesättigten Elektrolytvolumen eintaucht. Der Referenzelektrodenbereich ist mit einer Luggin-Kapillare an den Arbeitselektrodenbereich angekoppelt. Ein Platindraht

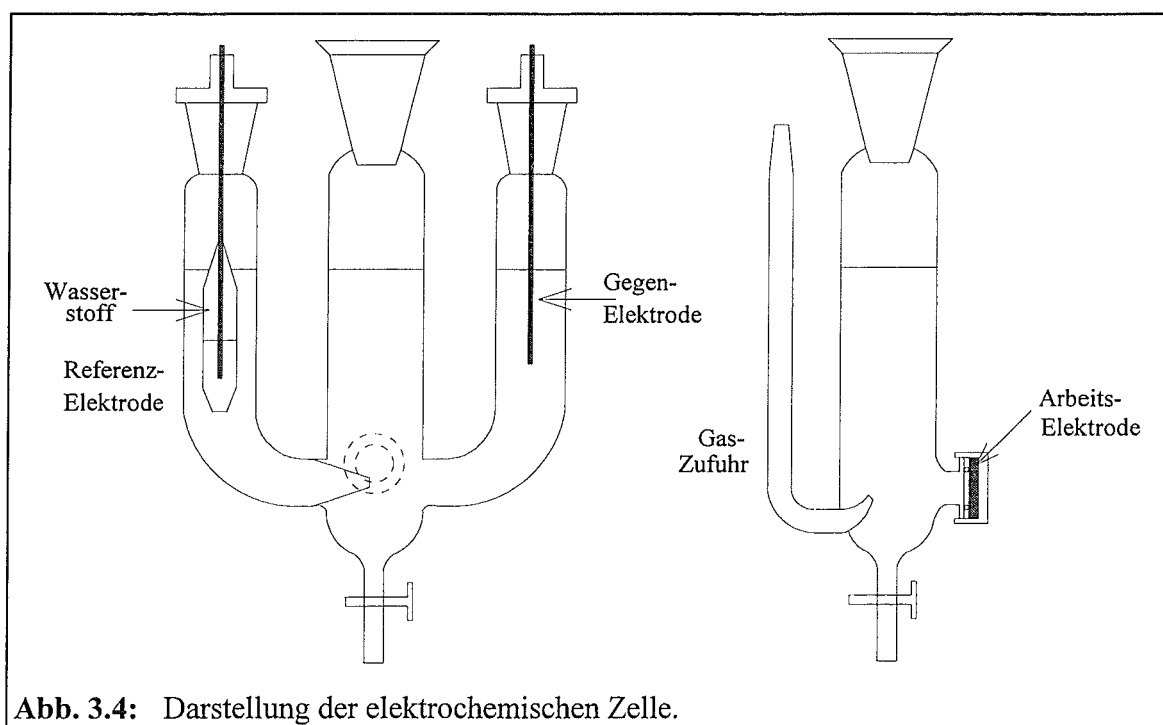


Abb. 3.4: Darstellung der elektrochemischen Zelle.

²³in der Elektronikwerkstatt des Instituts für Energieverfahrenstechnik angefertigter Potentiostat mit integriertem Dreieckspannungsgenerator

²⁴Modell 7044A der Firma Hewlett-Packard

dient als Gegenelektrode.

Als Elektrolyt wurde 0,1 M Perchlorsäure (HClO_4) benutzt. Der Elektrolyt kann durch eine Gaszufuhr mit beliebigen Gasen gespült werden. Im Experiment wurden Argon zur sogenannten Entlüftung des Elektrolyten und Kohlenmonoxid eingesetzt.

Nach dem Einbau der zu untersuchenden Proben und Entlüftung des Elektrolyten wurden die zyklischen Voltamogramme am Ruhepotential der Probe gestartet. Der Potentialdurchlauf startet in Richtung kleiner werdender Potentiale. Diese Richtung wird im folgenden als Potentialrücklauf bezeichnet. Entsprechend ist mit Potentialhinlauf die entgegengesetzte Änderung des Potentials gemeint. Die Potentialgrenzen betrugen 0,06 V und 1,55 V vs RHE. Die Potentialgrenzen sind so gewählt, daß an einer Platinoberfläche die Wasserstoff- beziehungsweise die Sauerstoffentwicklung einsetzt.

Zur Untersuchung der Elektrooxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid wurde zunächst Kohlenmonoxid aus einer mit Kohlenmonoxid gesättigten 0,1 M Perchlorsäurelösung bei einem Potential von 0,1 V vs RHE adsorbiert. Nach einer Adsorptionsdauer von einer Minute wurde der Elektrolyt für 20 Minuten mit Argon gespült, um das im Elektrolyten gelöste Kohlenmonoxid zu verdrängen. Danach wurde der Potentialdurchlauf in negativer Richtung gestartet.

²⁵Kalrez[®] (Perfluorelastomer) der Firma Du Pont

3.3.1. Präparation der Proben, des Elektrolyten und der Referenzelektroden

Für die Untersuchungen wurden drei verschiedene Substratmaterialien verwendet: hoch orientierte pyrolytische Graphit-, Gold- und Platinoberflächen.

Die Graphitproben²⁶ wurden vor der Messung durch Abziehen der obersten Schichten mit einem Klebestreifen präpariert.

Als Goldsubstrate standen ein Goldblech und auf Quarzglas aufgedampfte Goldfilme zur Verfügung. Das Goldblech wurde vor der Verwendung durch sogenanntes Flammentempnern gereinigt. Hierfür wurde es für kurze Zeit in einer Propangasflamme bis zur Rotglut erhitzt und dann in hochreinem Wasser abgeschreckt. Die Goldfilme wurden im Institut für Schicht- und Ionentechnik des Forschungszentrums Jülich durch Aufdampfen einer 0,2 µm dicken Goldschicht auf Quarzglas hergestellt. Zwischen Glas und Gold befindet sich als Haftvermittler eine 5 nm dicke Chromschicht. Vor der Verwendung der Filme als Substrate für tunnelmikroskopische Messungen wurde auch diese kurz in der Propangasflamme ausgeglüht und anschließend abgeschreckt.

Als Platinsubstrat wurde ein polykristallines Platin-Blech verwendet. Das Blech wurde ähnlich wie die Goldsubstrate durch Erhitzen bis nahe des Schmelzpunktes (Schmelzpunkt von Platin 1769°C [187]) und anschließendem Abschrecken in hochreinem Wasser gereinigt.

Des weiteren wurden strukturelle und elektrochemische Untersuchungen an Metallkolloiden durchgeführt, die von einer organischen Ligandenhülle umgeben sind. Diese Metallkolloide wurden vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mühlheim an der Ruhr zur Verfügung gestellt. Die Herstellung erfolgte nach einem elektrochemischen Verfahren. Hierbei wird das Metall an einer mit organischen Liganden überzogenen Elektrode abgeschieden [188, 189]. Der Elektrolyt enthält eine Tetraalkylammoniumverbindung, welche die an der Elektrode gebildeten Metallkolloide in Form einer Ligandenhülle umgibt. Die Hülle verhindert die weitere Abscheidung und die Agglomeration der Metallkerne. Die Größe der Kolloide kann über die Wahl der Abscheidestromdichte verändert werden. Mit wachsender Stromdichte steigt die Nukleationsrate und der Kolloidradius nimmt ab. Transmissions-Elektronen-Mikroskopische- (TEM) Aufnahmen zeigen, daß die Metallcluster eine enge Größenverteilung besitzen. Die Kolloide lassen sich als ein schwarzes Pulver isolieren und in verschiedenen organischen Lösungsmitteln lösen. Tabelle 3.1 gibt an, welche Cluster in dieser Arbeit untersucht worden sind.

²⁶Qualität ZYH der Firma Union Carbide, Advanced Ceramics. Quadratische Proben mit einer Kantenlänge von 12 mm und einer Dicke von etwa 2 mm.

Proben- Nummer	Metall	TEM-Durch- messer	Ligand	Kolloid löslich in
1	Platin	4 nm	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBr	THF ²⁷
2	Platin	2 - 2,5 nm	(C ₄ H ₉) ₄ NOAc	DMF ²⁸
3	Platin	4 nm	(C ₄ H ₉) ₄ NOAc	DMF
4	Palladium	2 - 3 nm	(C ₄ H ₉) ₄ NOAc	DMF
5	Palladium	2,0 nm	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBr	THF
6	Palladium	2,5 nm	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBr	THF
7	Palladium	4,1 nm	(C ₈ H ₁₇) ₄ NBr	THF
8	Palladium	3,4 nm	(C ₄ H ₉) ₄ NBr	DMF
9	Palladium	4,0 nm	(C ₁₈ H ₃₄) ₄ NBr	Pentan
OAc ⁻ = H ₃ C COO ⁻				
Tab. 3.1: Verwendete ligandenstabilisierte Metallcluster.				

Das Aufbringen der Kolloide auf ein Substrat erfolgt durch Eintauchen des Substrats in die entsprechende Kolloidlösung (dip-coating). Die Proben werden vor ihrem Einbau in den Meßaufbau an Luft getrocknet.

Die Glasgeräte wurden vor ihrer Verwendung in heißer konzentrierter Schwefelsäure²⁹ gereinigt und anschließend mehrmals mit hochreinem heißen Wasser gespült. Die für das Tunnelmikroskop konzipierte Zelle wurde in Carosche Säure³⁰ gereinigt und danach mehrmals in hochreinem Wasser ausgekocht.

Für die elektrochemischen Untersuchungen an den Kolloidpartikeln wurde 0,1 M Perchlorsäurelösung verwendet. Die meisten in-situ STM-Experimente wurden in 10 mM Perchlorsäurelösung durchgeführt. Die Perchlorsäurelösungen wurden durch Verdünnung von 70 %-iger Perchlorsäure³¹ mit hochreinem Wasser hergestellt. Das Wasser zur Herstellung der Elektrolyte und zum Reinigen der Zelle wurde in einer Reinstwasseranlage³² aufbereitet. Der spezifische Widerstand des Wassers beträgt 18 MΩcm.

²⁷THF Tetrahydrofuran

²⁸DMF Dimethylformamid

²⁹95-97% für Analysen der Firma Riedel-de Haen

³⁰Carosche Säure (Trivialname für Peroxomonoschwefelsäure (H₂SO₅)) wurde durch Mischen von konzentriertem Wasserstoffperoxid (H₂O₂) mit konzentrierter Schwefelsäure (H₂SO₄) hergestellt.

³¹Qualität Suprapur der Firma Merck

³²Milli-Q plus 185 Reinstwasseranlage der Firma Millipore.

Als Referenzelektrode für die elektrochemische Untersuchung der Metallkolloide diene eine reversible Wasserstoffelektrode (siehe Bild 3.4), die jeden Tag frisch präpariert wurde. Hierfür wurde am Platindraht elektrochemisch Wasserstoff entwickelt und in der darüber befindlichen Glaskapsel aufgefangen. Die Gold-Goldoxidreferenzelektrode, die in den meisten in-situ STM-Experimenten Verwendung fand, wurde durch Sauerstoffentwicklung an einem Golddraht in Perchlorsäurelösung präpariert. Etwa eine halbe Stunde nach der Präparation stellt sich ein Potential von 1,3 V vs RHE³³ ein. Dieses Elektrodenpotential ist über Tage hinweg stabil. Die Stabilität der Referenzelektrodenpotentiale wurde durch zyklische Voltamogramme an Platinelektroden kontrolliert. Zur besseren Vergleichbarkeit der Messungen werden alle Potentiale in dieser Arbeit gegen RHE angegeben.

3.4. Nomenklatur der Bildunterschriften

Die meisten der vorgestellten Messungen sind entweder rastertunnelmikroskopische Aufnahmen oder Strom-Spannungs-Diagramme. Zur besseren Vergleichbarkeit der Messungen untereinander wird bei allen Messungen ein minimaler Parametersatz mit angegeben.

Bei den rastertunnelmikroskopischen Bildern ist dies die **Rasterweite**, die Tunnelspannung (V_b), der Tunnelstrom (I_t) und die Angabe, ob die Daten durch einen analogen Hochpaßfilter behandelt worden sind (**HPF** für Hochpaßfilter) oder nicht (**GWB** für Grauwertbild). Erfolgte die Darstellung ohne Hochpaßfilter, so gibt die **Bildhöhe** den Umrechnungsfaktor zwischen Grauwertskala und vertikaler Spitzenauslenkung an. Wurde die Elektrode im Elektrolyten abgebildet, so wird zusätzlich das Potential der Arbeitselektrode (U) und statt der Tunnelspannung V_b das Potential der Spitze (U_t) angegeben. So weit nichts anderes angegeben wird, beziehen sich alle Potentialangaben auf die reversible Wasserstoffelektrode (RHE).

Bei den zyklischen Voltamogrammen werden die Konzentration des wäßrigen Elektrolyten, die Werte des unteren und des oberen Umkehrpotentials (U^u , U^o), sowie die Potentialvorschubgeschwindigkeit dU/dt angegeben.

³³RHE steht für englisch **R**eversible **H**ydrogen **E**lectrode, also das beim benutzten Lösungs-pH-Wert geltende Wasserstoffgleichgewichtspotential.

4. Beschreibung und Diskussion der Ergebnisse

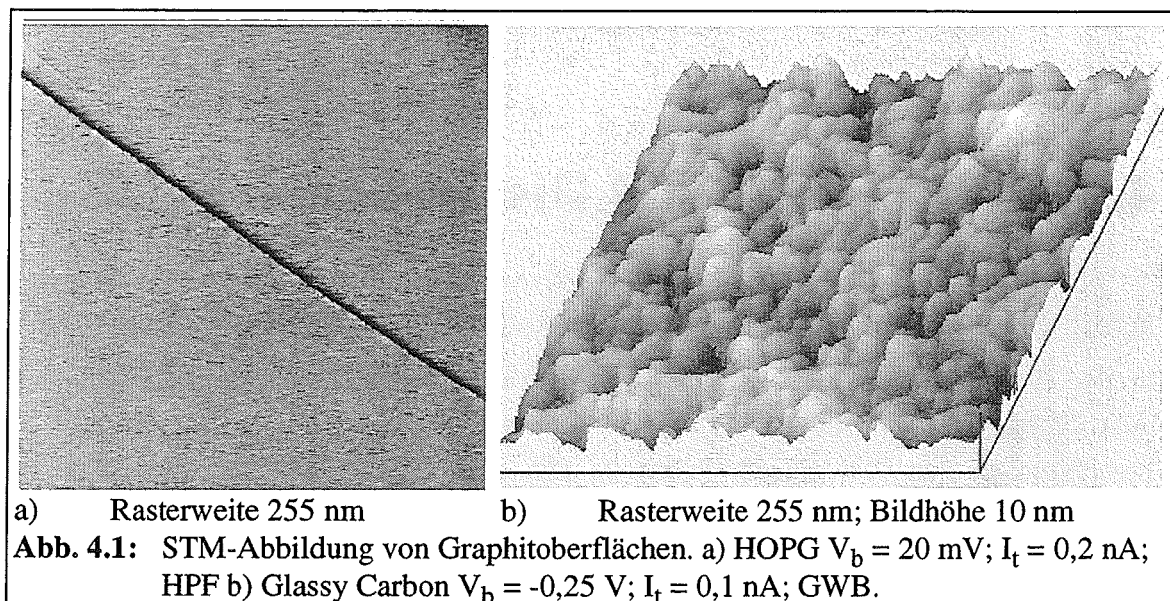
In der Arbeit werden Metallcluster mit Hilfe eines elektrochemischen Rastertunnelmikroskops untersucht. Im ersten Teil dieses Kapitels (Abschnitt 4.1) werden zunächst die Ergebnisse an den verwendeten Substratmaterialien Graphit und Gold vorgestellt. Da hauptsächlich Platincluster untersucht worden sind, wird dieser Teil mit der Darstellung der elektrochemischen und strukturellen Eigenschaften einer polykristallinen Platinoberfläche beendet. Im Abschnitt 4.2 wird die strukturelle Charakterisierung von elektrochemisch auf Graphit abgeschiedenen Metallclustern vorgestellt. Um einen höheren Grad an struktureller Definition zu erhalten, wurden außerdem ligandenstabilisierte Edelmetallkolloide, die eine enge Größenverteilung besitzen, untersucht. Die Beschreibung der elektrochemischen und strukturellen Eigenschaften dieser Kolloide erfolgt im Abschnitt 4.3. Das Kapitel endet mit einem Abschnitt über die Nanostrukturierung von Graphitoberflächen (Abschnitt 4.4). Diese Methode erlaubt es, definiert Edelmetallstrukturen zu erzeugen und anschließend zu untersuchen.

4.1. Charakterisierung der verwendeten Substrate

4.1.1. Graphit

Strukturelle Charakterisierung von Graphit

Für die meisten Untersuchungen, die in dieser Arbeit vorgestellt werden, wurde Graphit, genauer gesagt hoch orientiertes pyrolytisches Graphit (HOPG), verwendet. Aus zahlreichen STM-Untersuchungen ist bekannt, daß diese Oberfläche ein sehr glattes Substrat darstellt, auf dem atomare Auflösung erzielt werden kann.



In Abbildung 4.1.a ist eine typische, großflächige Aufnahme einer HOPG-Oberfläche dargestellt. Das Bild zeigt zwei ausgedehnte Terrassen, die durch eine geradlinige Stufe voneinander unterteilt sind. Da die Aufnahme mit einem analogen Hochpaßfilter aufgenommen worden ist (siehe Abschnitt 3.1.1), erscheint die von links nach rechts abfallende Stufe als schwarzer Streifen.

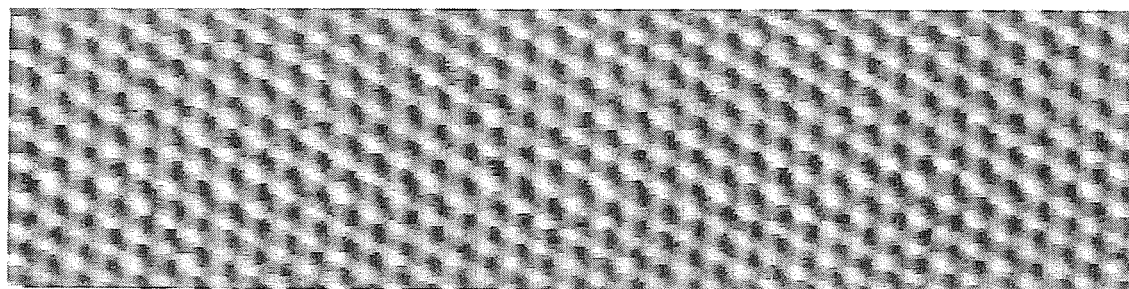
Die zumeist monoatomar hohen Stufen verlaufen über viele Mikrometer, ohne ihre Richtung zu ändern. Der durchschnittliche Abstand zwischen zwei benachbarten Stufen beträgt einige Mikrometer; selten sind mehrere Stufen in einem Bildausschnitt zu erkennen. Nur vereinzelt finden sich ausgedehnte Defektstrukturen, die zum Beispiel aus einigen Graphitlagen hohen Inseln bestehen. Ansonsten wurden auf den Terrassen keine Defekte, wie zum Beispiel Punktdefekte oder Versetzungslinien beobachtet.

Zum Vergleich zeigt Abbildung 4.1.b die Oberflächentopographie einer Probe aus glasartigem Kohlenstoff, sogenanntem Glassy Carbon³⁴. Die Probe ist in einem spiegelnd polierten Zustand geliefert worden und wurde vor dem Einbau in das Tunnelmikroskop nicht weiter behandelt.

Die Oberfläche besteht aus Hügeln mit einem Durchmesser von 10-20 nm und einer Höhe von 1-3 nm. Die Höhenvariation über größere Bildbereiche hinweg ist weniger als 10 nm.

Der Vergleich zwischen beiden Substraten zeigt, daß die HOPG-Oberfläche wesentlich glatter ist als die Oberfläche des glasartigen Kohlenstoffs. Für die Abbildung von Metallclustern, insbesondere solchen mit einer Größenordnung von wenigen Nanometern, scheint Glassy Carbon ein weniger geeignetes Substrat zu sein. Nach dem Aufbringen von Metallclustern erschwert die Rauigkeit des Substrats eine eindeutige Zuordnung von Strukturen

³⁴Glassy Carbon: Marke Sigradur-G von der Firma HTW (Hochtemperatur-Werkstoffe GmbH).



Rasterweite 8,0 x 2,0 nm

Abb. 4.2: In-situ STM Abbildung von HOPG. Elektrolyt 10 mM HClO_4 / 0,1M NaClO_4 ; $U = 1,2 \text{ V}$; $V_h = -0,4 \text{ V}$; $I_t = 1 \text{ nA}$; HPF.

in den STM-Aufnahmen zu metallischen Strukturen erheblich. Durch die ausgeprägten Terrassen erscheint HOPG für solche Untersuchungen bedeutend besser geeignet zu sein und wurde aus diesem Grund als Graphitsubstrat in der Arbeit verwendet.

In Abbildung 4.2 ist eine Aufnahme von HOPG mit einer wesentlich stärkeren Vergrößerung dargestellt. Das Tunnelbild wurde in einem wässrigen Elektrolyten (aus 10 mM HClO_4 und 0,1 M NaClO_4) bei einem Potential von 1,2 V aufgenommen. Deutlich ist eine hexagonale Anordnung der Maxima zu erkennen. Der Abstand zwischen den Maxima beträgt 0,241 ($\pm 0,07$) nm. Die Diskrepanz zwischen der gefundenen hexagonalen Struktur und der wabenförmigen Oberflächenstruktur des Graphits bedarf einer kurzer Erläuterung.

Bild 4.3 zeigt ein Strukturmodell von Graphit. Die eingetragenen Gitterabstände sind aus Neutronenstreuexperimenten bekannt [190]. In dem Strukturmodell ist zu erkennen, daß im Graphit jedes zweite Atom der Oberfläche eine Bindung zur darunter liegenden Ebene besitzt. Damit gibt es zwei Sorten von Atomen: diejenigen mit einer Bindung zur Nachbarebene, die sogenannten α -Plätze, und solche, unter denen sich in der zweiten Ebene kein Atom befindet, die sogenannten β -Plätze. α und β -Plätze formen jeweils ein hexagonales Gitter mit einer Gitterkonstanten von 0,246 nm. Der Unterschied in der Bindungsstruktur macht sich in der lokalen Zustandsdichte

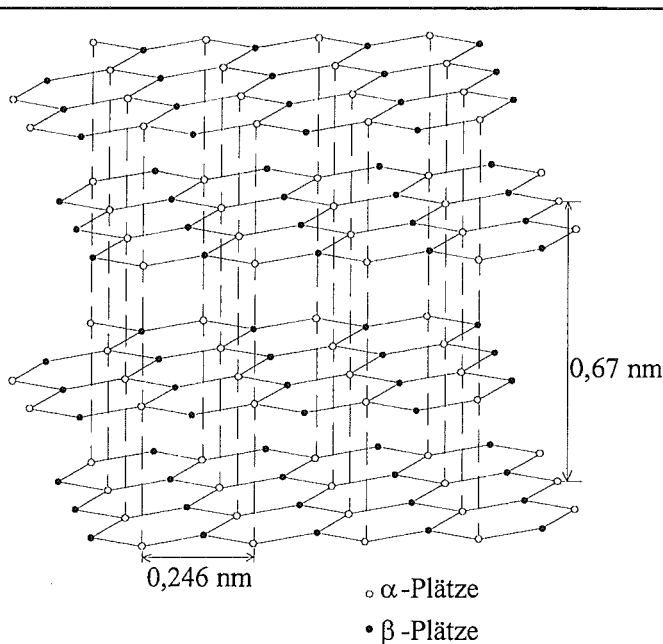
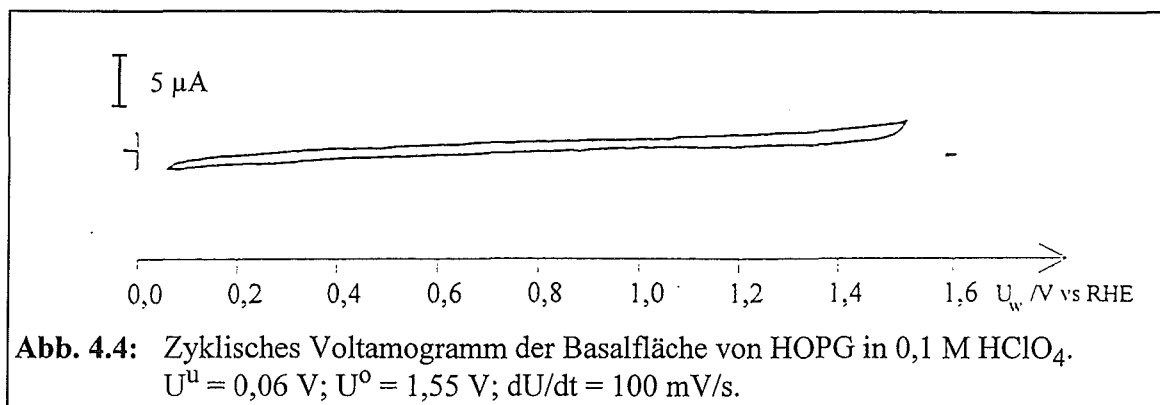


Abb. 4.3: Strukturmodell von Graphit. Die Schichten mit jeweils hexagonaler Symmetrie sind in einer ABAB-Stapelfolge angeordnet.



bemerkbar. Tomanek et al. [191] kamen auf Grund dieser unterschiedlichen Zustandsdichte zu dem Schluß, daß bei kleinen Tunnelspannungen ($V_b < 1 \text{ V}$) in den STM-Bildern die β -Plätze besser zu erkennen sind als die α -Plätze. Folglich werden die beobachteten Maxima mit dem hexagonalen Gitter der β -Plätze identifiziert. Die α -Plätze lassen sich als Nebenmaxima in jedem zweiten der dreifach koordinierten Löcher des β -Gitters erkennen.

Eine Analyse der gemessenen Gitterkonstanten im Bild 4.2 ergibt, daß diese für die drei Gitterrichtungen unterschiedlich sind. Je nach Richtung liegen die Werte in diesem Fall zwischen 0,236 nm und 0,248 nm. Die Verzerrung des hexagonalen Gitters kommt durch die horizontale Drift der Probe während der Aufnahme zustande. Die Drift ist zum Teil thermischer Natur, das heißt, sie ergibt sich aus den unterschiedlichen Temperaturausdehnungskoeffizienten der verwendeten Materialien. Bei dem Probenhalter für die in-situ STM-Untersuchungen kommt zusätzlich eine Driftkomponente auf Grund der langsamen plastischen Verformung der PCTFE-Zelle hinzu. Insgesamt ergibt sich auf Grund der horizontalen Drift eine Unsicherheit in der Längenangabe von etwa $\pm 5 \%$.

Elektrochemische Charakterisierung von Graphit

In Abschnitt 4.3.1 wird HOPG als Substrat zur Charakterisierung von Metallkolloiden eingesetzt. Da bei elektrochemischen Messungen immer die Eigenschaften des Substrats mitgemessen werden, ist es für eine Interpretation der in Abschnitt 4.3.1 beschriebenen Messungen wichtig, die elektrochemischen Eigenschaften der reinen Substratoberfläche zu kennen.

In Abbildung 4.4 ist ein zyklisches Voltammogramm der Basalfläche von HOPG in 0,1 M HClO₄ dargestellt. Das Voltammogramm wurde in den Potentialgrenzen von 0,06 V und 1,55 V mit einer Potentialvorschubsgeschwindigkeit von 100 mV/s aufgenommen. Die Potentialgrenzen sind so gewählt, daß sie mit den späteren Messungen an den ligandenstabilisierten Metallclustern übereinstimmen.

Das Voltammogramm zeigt keine Ströme, die auf Adsorptions- oder Redoxprozesse schließen lassen. Im gesamten Potentialbereich fließt ein nahezu konstanter Strom, der mit der Umladung der Doppelschicht korreliert wird. Aus der Größe des Stroms ergibt sich eine obere Schranke für den Wert der Doppelschichtkapazität von $8 \mu\text{F}/\text{cm}^2$.

Experimente zur Kohlenmonoxidadsorption und anschließenden Elektrooxidation führten zu keiner Veränderung im zyklischen Voltammogramm des HOPG.

Graphit ist also in wässriger Lösung in einem weiten Potentialbereich inert. Bei den CO-Adsorptions- und Elektrooxidationsexperimenten an Edelmetallkolloiden ist kein zusätzlicher Strom von den Substratoberflächen zu erwarten.

Elektrochemische Oxidation von Graphit

In dem oben vorgestellten Potentialbereich ist HOPG elektrochemisch inert. Potentialabhängige STM-Messungen in diesem Potentialbereich zeigten keine Veränderungen in der Oberflächenmorphologie. Bei genügend großen positiven Potentialen ist es jedoch möglich, Graphit elektrochemisch zu oxidieren. Da bei der Oxidation Kohlenstoff aus dem Graphitgitter entfernt wird, ist diese Reaktion mit einer strukturellen Veränderung der Oberfläche verbunden, die sich mit dem in-situ Rastertunnelmikroskop verfolgen läßt.

In der Literatur ist die Untersuchung der elektrochemischen Oxidation mit einem in-situ STM bis jetzt nur von Gewirth und Bard beschrieben worden [91]. In ihrem Experiment wurde das Potential einer HOPG-Probe in 0,1 M H_2SO_4 zwischen 0,0 und 1,8 V vs AgQRE³⁵ mit einer Potentialvorschubsgeschwindigkeit von 0,2 V/s zyklisch verändert. Nach mehreren Potentialdurchläufen wurde die Probe bei einem konstanten Probenpotential von 0,05 V vs AgQRE abgebildet. Die Autoren finden, daß die Oberflächenrauigkeit mit zunehmender Anzahl der Potentialdurchläufe ansteigt. Nach 20 Durchläufen ist die Oberfläche vollkommen aufgeraut. Die Höhenunterschiede betragen etwa 30 nm.

Mit dem von den Autoren gewählten experimentellen Ansatz konnte weder die elektrochemische Oxidation zeitaufgelöst verfolgt, noch die Potentialabhängigkeit genauer untersucht werden. Beides wurde durch das im folgenden beschriebene Experiment ermöglicht.

Nach dem Einbau einer frisch präparierten HOPG-Probe in das in-situ STM wurde unter kontinuierlicher Abbildung in 10 mM HClO_4 das Potential der Probe schrittweise erhöht. Ab einem Potential von etwa 1,7 V ließen sich dann Oberflächenveränderungen beobachten, wie sie beispielsweise in Abbildung 4.5 dargestellt werden.

³⁵AgQRE steht für Silber-Quasi-Referenz Elektrode. Es handelt sich um einen Silberdraht, der in den Elektrolyten eingetaucht wird. Das Potential der Elektrode beträgt 0,7 V vs RHE.

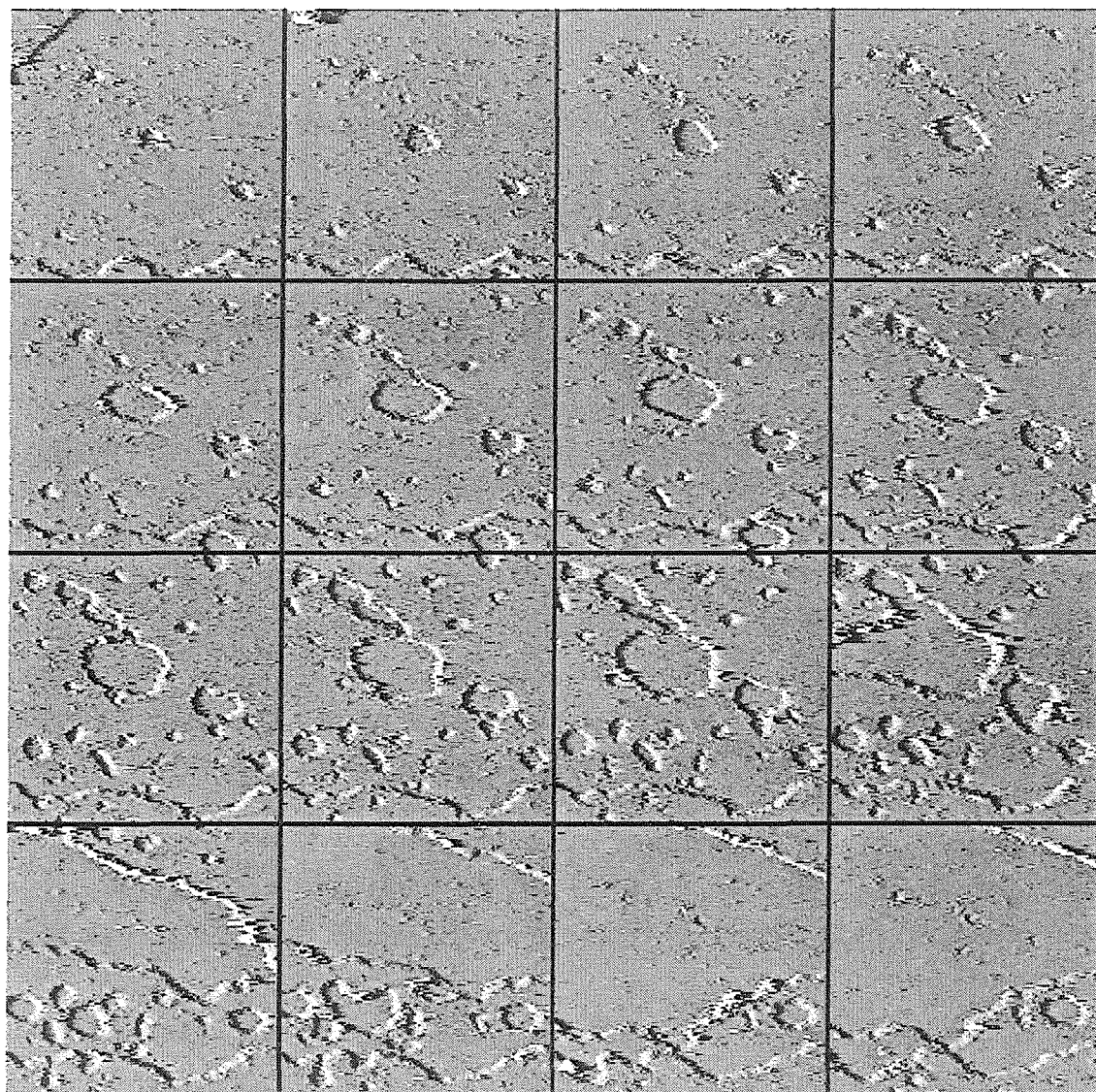


Abb. 4.5: Zeitaufgelöste Messung der elektrochemischen Oxidation einer HOPG-Oberfläche in 10 mM HClO_4 . Bildsequenz von links nach rechts und von oben nach unten. Die Aufnahmen wurden im Abstand von einer halben Minute aufgenommen. Rasterweite 128 nm; $U = 1,9 \text{ V}$; $V_h = 0,7 \text{ V}$; $I_t = 9 \text{ nA}$; HPF.

In der Abbildung wird eine Sequenz von Aufnahmen gezeigt, die von links nach rechts und von oben nach unten angeordnet ist. Die Zeitdauer zwischen zwei Aufnahmen beträgt eine halbe Minute.

Der Prozeß beginnt mit der Bildung von monoatomar tiefen Ätzlöchern. Diese Ätzlöcher dehnen sich lateral aus und legen dabei die Terrasse der nächsten Graphitlage frei. Stößt eine Terrasse während ihres Wachstums auf eine andere, so vereinigen sich diese zu einer größeren Terrasse. Bei genügend niedrigem Potential ist die Rate, mit der neue Ätzlöcher gebildet werden, klein und der Oxidationsprozeß kann mit einem inversen Lagenwachstum beschrieben werden.

Wird das Potential erhöht, so laufen die Oberflächenveränderungen wesentlich schneller ab. Zusätzlich werden vermehrt Ätzkeime gebildet, was zu einer Aufrauhung der Oberfläche führt. Die Vergrößerung der Oberflächenrauigkeit ist in einem gewissen Umfang reversibel, daß heißt, sie läßt sich durch eine Verringerung des Potentials mit der Zeit wieder verkleinern.

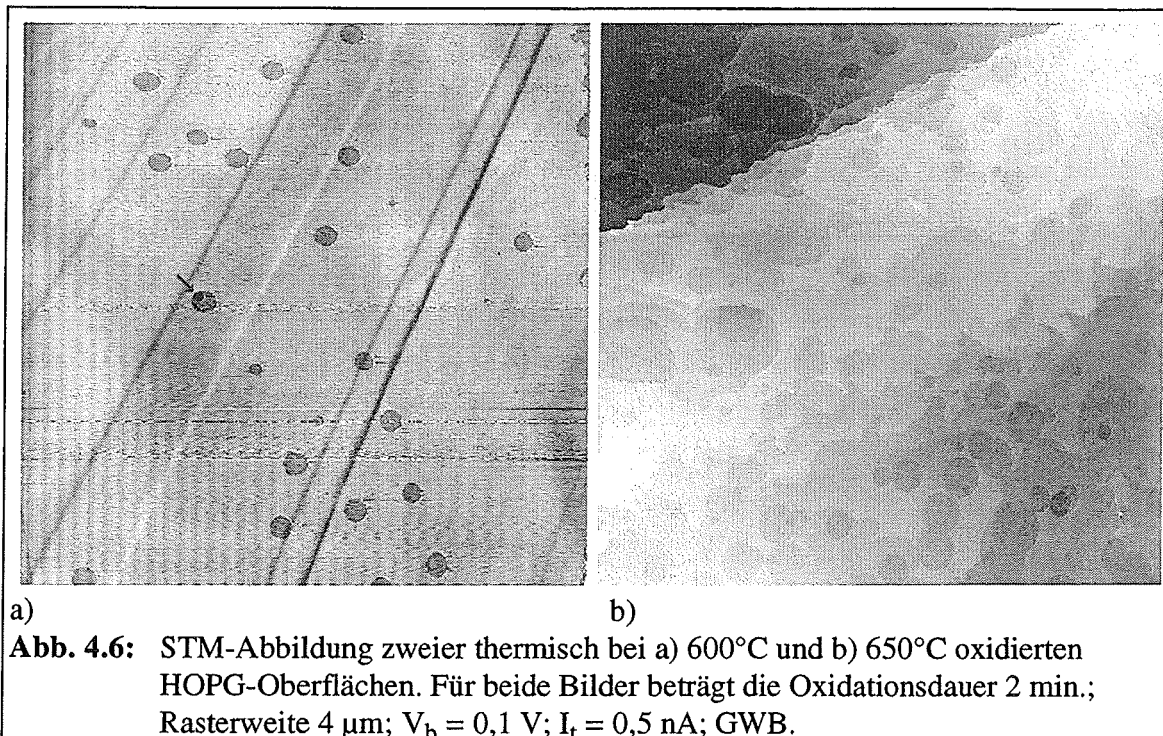
Diese Beobachtung läßt sich erklären, wenn die Bildung von neuen Oxidationskeimen und das laterale Wachstum der Keime zwei unabhängige Prozesse mit unterschiedlicher Potentialabhängigkeit sind. Ist die Änderung der lateralen Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit vom Potential kleiner als die Änderung der Keimbildungsgeschwindigkeit, so führt dies zu einer reversiblen Änderung der Oberflächenrauigkeit mit dem Potential.

Während der STM-Aufnahmen, die in Abbildung 4.5 dargestellt sind, wurde der über die Zelle fließende Strom mit einem Potentiostaten gemessen. Die makroskopische Stromdichte betrug $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Da durch die Oxidation Kohlenstoff von der Oberfläche entfernt wird, kann die Veränderung der Oberflächentopographie in eine lokale Stromdichte umgerechnet werden. Unter der Annahme, daß vier Elektronen zur Oxidation des Kohlenstoffs zu Kohlendioxid notwendig sind, ergibt sich eine Ladung von $2,45 \text{ mC}/\text{cm}^2$ für jede oxidierte Graphitlage. Aus Abbildung 4.5 läßt sich eine Oxidationszeit von 9 ± 1 Minuten pro Graphitlage abschätzen. Wird die mit dem Prozeß verbundene Ladung durch die Zeit dividiert, so erhält man für den beobachteten Bildbereich eine Stromdichte von $4\text{--}5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Die berechnete lokale Stromdichte stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der makroskopischen Stromdichte überein. Offensichtlich wird nur ein kleiner Teil des Stroms in Nebenreaktionen, wie zum Beispiel der Sauerstoffentwicklung umgesetzt. Der größte Teil des Stroms scheint in die Oxidation des Graphits zu fließen. Diese Schlußfolgerung ist jedoch nur unter der Annahme gültig, daß die beobachteten Oberflächenprozesse unter der Spitze repräsentativ für die gesamte Elektrodenoberfläche sind.

Das Beispiel zeigt, daß es möglich ist, mit einem in-situ Rastertunnelmikroskop elektrochemische Reaktionen, die mit morphologischen Oberflächenänderungen verbunden sind, zu verfolgen. Laufen mehrere Reaktionen gleichzeitig ab, so lassen sich aus den morphologischen Änderungen Teilstromdichten für die entsprechenden Reaktionen bestimmen.

Thermische Oxidation von Graphit

Eine andere Möglichkeit, Graphit zu oxidieren, besteht in der thermischen Oxidation. Die Proben wurden vor der Untersuchung in einem Quarzrohrföfen für eine definierte Zeit bei einer vorgegebenen Temperatur oxidiert. Der Oxidationsprozeß wurde durch Wechseln der Gasatmosphäre zwischen Stickstoff und Sauerstoff begonnen und beendet. Durch dieses Vorgehen wird eine Oxidation während der Aufheizphase und während des Abkühlvorgangs verhindert.



In Abbildung 4.6. sind die STM-Abbildungen zweier bei unterschiedlicher Temperatur oxidierten HOPG-Oberflächen gegenübergestellt. Auf der Oberfläche, die bei 600°C über 2 Minuten oxidiert worden ist, sind viele monoatomar tiefe Oxidationslöcher in einer ausgedehnten Terrasse zu erkennen. Die Löcher besitzen eine relativ enge Größenverteilung. Der mittlere Lochdurchmesser nimmt mit der Oxidationsdauer zu (siehe Abbildung 4.7). Aus einer linearen Regression ergibt sich eine Änderung des Lochdurchmessers von 80 nm pro Minute. Die Dichte der Oxidationslöcher unterscheidet sich

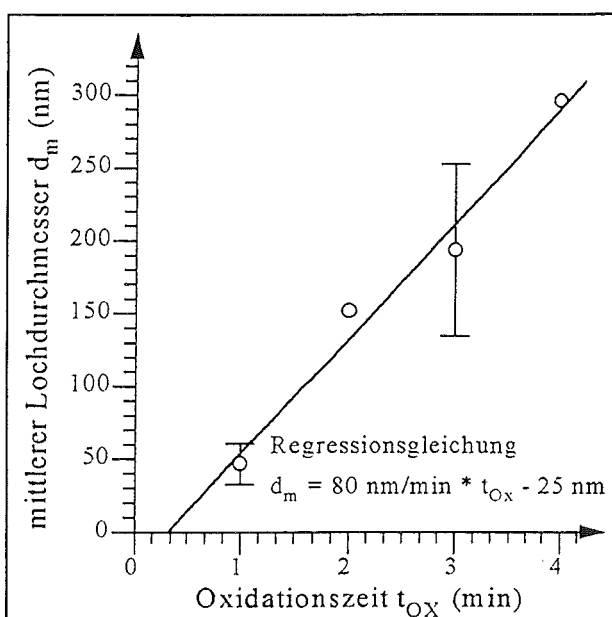


Abb. 4.7: Veränderung des durchschnittlichen Oxidationslochdurchmessers mit der Zeit.

wesentlich zwischen verschiedenen Proben, ist für eine Probe unter gleichen Präparationsbedingungen aber reproduzierbar. Mit zunehmender Größe der Lochdurchmesser werden auf den Terrassen am Boden der Oxidationslöcher weitere Oxidationslöcher erkennbar. Ein Beispiel hierfür findet sich im Bild 4.6.a an der durch den Pfeil gekennzeichneten Stelle. Im Vergleich zu der bei 600°C präparierten Probe zeigt die bei 650°C oxidierte Oberfläche eine wesentlich ausgeprägtere Terrassenstruktur. Es sind mehr Graphitlagen sichtbar und die mittlere Terrassengröße ist kleiner. Die Form der Terrassen ist entweder

kreisförmig oder ergibt sich aus der Überlagerung mehrerer Kreise.

Faßt man diese ex-situ Ergebnisse zusammen, so ergibt sich für den Verlauf der Oxidation das folgende Bild. Die Oxidation beginnt in etwa gleichzeitig an den in der Oberfläche vorhandenen Defekten. Diese Oxidationskeime breiten sich isotrop in der entsprechenden Graphitlage aus. Durch das Verschwinden der oberen Lage werden Defekte in der darunter liegenden Lage freigelegt, die als Startpunkt für weitere Oxidationslöcher dienen. Mit der Zeit entwickelt sich eine terrassierte Oberflächentopographie, deren Rauigkeit von der Zahl der intrinsischen Defekte abhängt. Bei 650°C ist die Geschwindigkeit der Oxidation wesentlich größer als bei 600°C. Deshalb entwickelt sich die terrassierte Oberflächen-topographie in einer entsprechend kürzen Zeit.

Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit Messungen anderer Gruppen zur thermischen Oxidation von Graphit [192, 193]. So finden Chang und Bard [192] ebenfalls mit ex-situ STM Untersuchungen, daß sich auf einer thermisch in Luft oxidierten Oberfläche monoatomar tiefe Löcher befinden, die sich mit einer konstanten Geschwindigkeit ausbreiten. Der von ihnen angegebene Wert der Ausbreitungsgeschwindigkeit (5,2 nm/min bei 650°C) ist wesentlich kleiner als der hier beobachtete. Der Unterschied ist wahrscheinlich auf die unterschiedliche Gaszusammensetzung und Abweichungen in der Temperaturkalibrierung zurückzuführen.

Kombinierte Untersuchung mit Röntgenbeugung (XRD), UHV-Rastertunnelmikroskopie und thermischer Desorptionsspektroskopie (TDS) zeigen, daß die Kristallstruktur durch die Oxidation nicht zerstört wird [193]. Unter Anwesenheit von Sauerstoff finden an Oberflächendefekten irreversible Reaktionen statt.

Der Vergleich zwischen thermischer und elektrochemischer Oxidation zeigt, daß bei beiden Prozessen das Wachstum von monoatomar tiefen Oxidationslöchern wesentlicher Bestandteil ist. In beiden Fällen wachsen die Löcher innerhalb einer Graphitlage isotrop. Die Geschwindigkeit dieses Prozesses läßt sich bei der thermischen Oxidation über die Temperatur und bei der elektrochemischen Oxidation über das Potential verändern. Während die thermische Oxidation an intrinsischen Defekten startet, kann bei der elektrochemischen Oxidation die Dichte der Oxidationskeime und damit die Rauigkeit der Oberfläche über das Potential verändert werden.

Beide Verfahren bieten die Möglichkeit, die Stufendichte auf einer HOPG-Fläche gezielt einzustellen. Insbesondere bei der elektrochemischen Oxidation lassen sich die Oberflächenveränderungen in-situ mit dem Rastertunnelmikroskop verfolgen. Beim Erreichen einer gewünschten Stufendichte können weitere Veränderungen durch Verringern des Potentials gestoppt werden.

Die Einstellung einer bestimmten Stufendichte läßt sich zum Beispiel nutzen, um den Unterschied in der Reaktivität von Stufen und der Basalfläche zu untersuchen. So ist bekannt, daß sich die Reaktivität von Graphit bezüglich vieler Redoxreaktionen durch

elektrochemisches Polieren oder durch den Beschuß mit einem intensiven Laserstrahl vergrößern läßt [194, 195]. Diese Art der Strukturierung ist im Vergleich zu der oben beschriebenen elektrochemischen oder thermischen Oxidation relativ undefiniert. Eine direkte Korrelation der vergrößerten Reaktivität zur Reaktionskonstanten an Graphitstufen war deshalb bisher nicht möglich.

Für die Rastersondenmikroskopie bieten beide Präparationsmethoden die Möglichkeit, HOPG-Oberflächen so zu strukturieren, daß eine Orientierung über größere Probenbereiche erleichtert wird. Eine Orientierung auf einer unstrukturierten Oberfläche ist nur bedingt mit Hilfe von Stufen möglich.

Insgesamt betrachtet ist die Basalfläche von Graphit aus zwei Gründen besonders gut als Substrat für elektrochemische und strukturelle Untersuchungen an Metallkolloiden geeignet. Zum einen ist das Material in einem weiten Potentialbereich elektrochemisch inert, daß heißt, es treten in diesem Bereich weder morphologische Veränderungen des Substrats auf, noch sind nennenswerte elektrochemische Ströme durch am Substrat ablaufende Reaktionen zu beobachten. Zum anderen ist das Material über große räumliche Bereiche hinweg planar, so daß eine Zuordnung von Strukturen in den STM-Aufnahme zu Substratbereichen und zu Metallbereichen erleichtert wird.

4.1.2. Gold

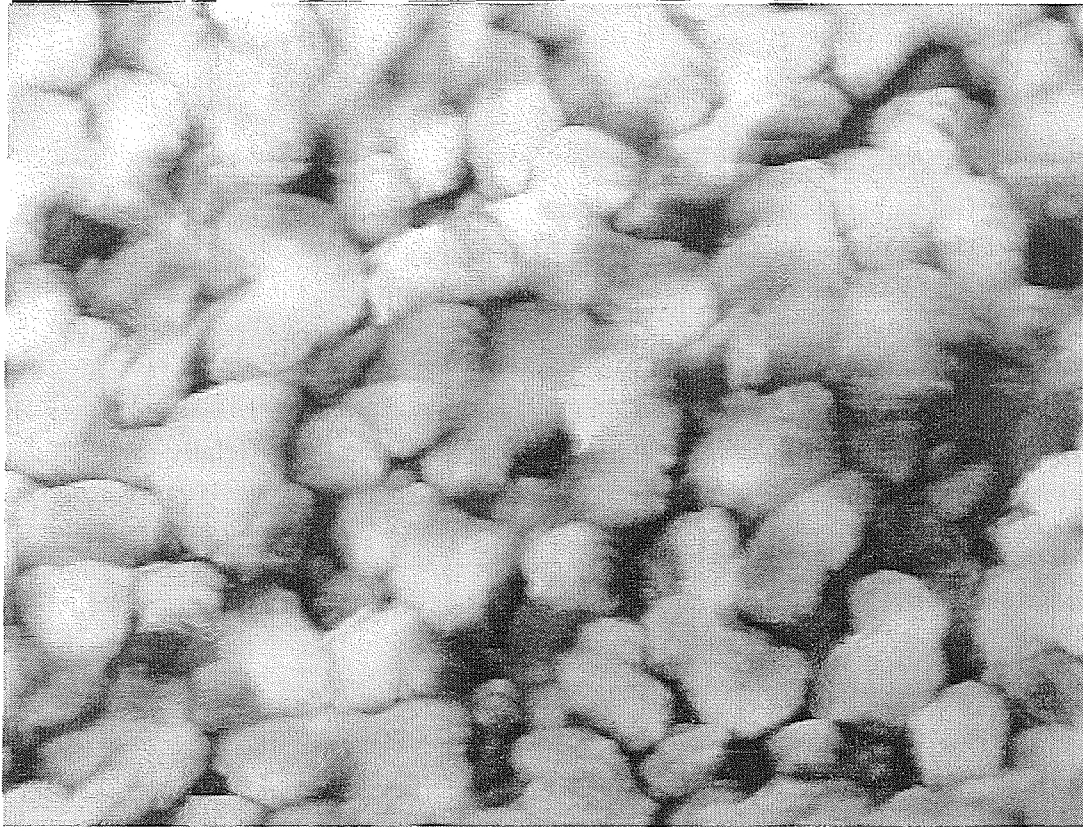
Strukturelle Charakterisierung von Gold

Bei dem Goldsubstrat handelt es sich um Goldfilme, die, wie im Abschnitt 3.3.1 beschrieben, durch Flammentempn präpariert wurden. In Abbildung 4.8 ist eine Goldoberfläche vor und nach dem Flammentempn dargestellt.

Wie die Abbildung 4.8.a zeigt, setzt sich der Goldfilm vor dem Tempn aus etwa gleich großen Hügeln zusammen. Diese besitzen einen Durchmesser von 40-70 nm und eine Höhe von etwa 10 nm. Auffällig ist, daß die oberen Bereiche der Hügel relativ flach sind und etwa auf der gleichen Höhe liegen.

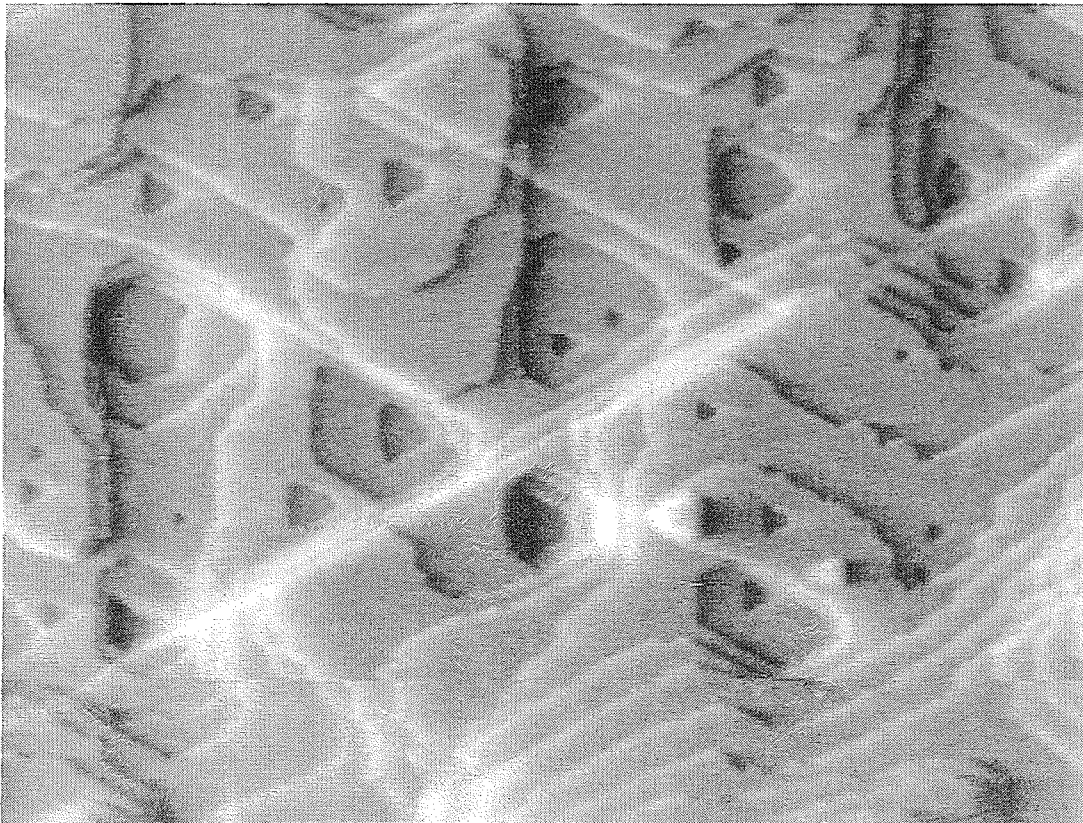
Nach dem Flammentempn (siehe Bild 4.8.b) lassen sich deutlich Terrassen erkennen, die durch monoatomare Stufen voneinander getrennt sind. Je nach Präparationsbedingungen besitzen die Terrassen eine Ausdehnung von bis zu 50 nm. Da sich die Stufen in einem Winkel von etwa 60° schneiden, ist davon auszugehen, daß es sich hauptsächlich um (111) Terrassen handelt. Gold besitzt eine kubisch flächenzentrierte (fcc) Kristallstruktur und damit eine sechszählige Symmetrie der Oberflächenatome auf einer (111)-Facette. Die Ausbildung von dreieckigen Terrassen und Löchern scheint zunächst im Widerspruch zu dieser sechszähligen Symmetrie zu stehen. Werden außer den Atomen der ersten Lage auch die Atome der zweiten Lage mit berücksichtigt, so reduziert sich die sechszählige Symmetrie einer (111) Lage auf eine dreizählige Symmetrie. Für Stufen, die in $(1\bar{1}0)$ -Richtung verlaufen, gibt es demnach zwei verschiedene strukturelle Modifikationen, die sich energetisch voneinander unterscheiden. Steht die Oberfläche im thermodynamischen Gleichgewicht, so spiegelt sich ein Unterschied in der freien Stufenenergie in unterschiedlichen Stufenlängen wieder. Aus diesem Grund kommt es auf der (111) Fläche von vielen fcc Metallen zur Ausbildung von dreieckigen Flächenelementen.

Die beschriebene Morphologie der flammengetemperten Goldfilme steht im Einklang mit den STM-Ergebnissen anderer Autoren an diesen Proben [106, 165, 196, 197]. Außer den dort beschriebenen (111)-Facetten können durch Flammentempn auch Goldoberflächen mit (100) Facetten präpariert werden [98]. Das Flammentempn hat sich somit in den letzten Jahren von einer Reinigungsmethode für Einkristalloberflächen zu einer Methode zur Erzeugung von definierten kristallinen Oberflächentopographien aus polykristallinen Substraten entwickelt.



a)

Rasterweite 510 x 390 nm



b)

Rasterweite 255 x 195 nm

Abb. 4.8: Abbildung eines Goldfilms vor und nach dem Flammentempnen.

a) $V_b = 90$ mV; $I_t = 1,0$ nA; GWB. b) $V_b = 50$ mV; $I_t = 0,2$ nA; HPF.

Elektrochemische Charakterisierung von Gold

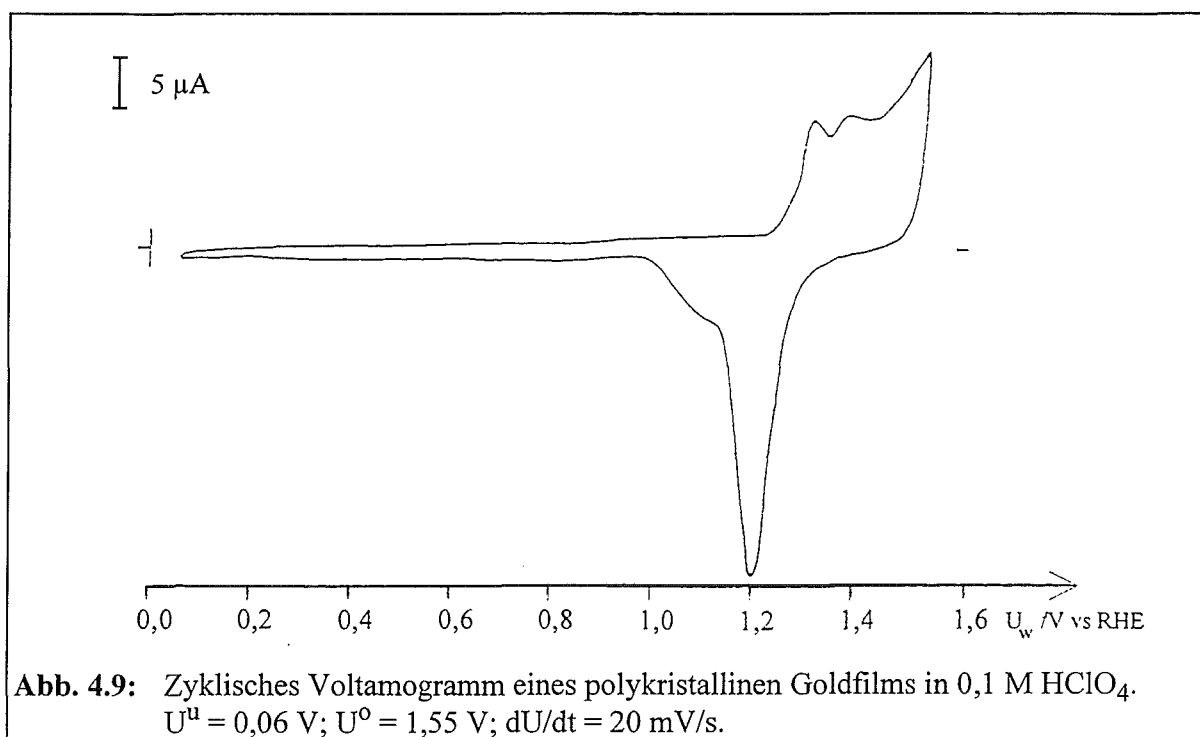
Die elektrochemische Charakterisierung der Edelmetallkolloide wurde zum Teil auf Goldsubstraten durchgeführt. Auch hier ist es für eine Interpretation der Ergebnisse wichtig, die elektrochemischen Eigenschaften des reinen Goldsubstrats zu kennen.

In Abbildung 4.9 ist das zyklische Voltamogramm eines Goldfilms in 0,1 M Perchlorsäure dargestellt. Beim Vergleich zwischen Graphit und Gold zeigt sich insbesondere für Potentiale positiv von 1,0 V wesentlich größere Ströme. Diese Ströme treten in Richtung anwachsender Potentiale ab einem Potential von etwa 1,25 V auf und sind mit der Bildung einer Goldhydroxid- bzw. Goldoxidschicht verbunden. In der entgegengesetzten Potentialrichtung wird diese Schicht in einem Potentialbereich zwischen 1,35 V und 1,0 V reduziert, was zu einem entsprechenden kathodischen Strommaximum bei 1,2 V führt. Negativ von diesen Potentialgrenzen erstreckt sich ein weiterer Bereich, in dem nur geringe mit der Umladung der Doppelschicht verbundene Ströme fließen. Die Doppelschichtkapazität beträgt etwa $40 \mu\text{F}/\text{cm}^2$. Der ausgedehnte Doppelschichtbereich macht Gold neben Graphit zu einem geeigneten Substrat zur Untersuchung von Edelmetallkolloiden.

Bei dem Versuch, in CO-gesättigter Lösung CO an der Oberfläche zu adsorbieren und anschließend in CO-freiem Elektrolyten elektrochemisch zu oxidieren, lassen sich keine Veränderungen im zyklischen Voltamogramm erkennen.

Dies läßt sich dadurch erklären, daß Kohlenmonoxid nur sehr schwach auf Gold adsorbiert und ein Gleichgewicht zwischen schwach adsorbiertem und im Elektrolyten gelöstem Kohlenmonoxid besteht.

Diese Erklärung stützt sich auf eine Untersuchung mit Infrarotspektroskopie und DEMS an



diesem System [198]. In CO-gesättigter Lösung läßt sich eine Schwingungsmode von adsorbiertem CO nachweisen, die nach dem Entfernen des Kohlenmonoxids aus dem Elektrolyten wieder verschwindet. Im Massenspektrometer konnte die Bildung von Kohlendioxid ebenfalls nur in Anwesenheit einer CO-gesättigten Lösung beobachtet werden. Aus diesen Messungen folgt, daß Kohlenmonoxid an Gold bei einem Potential von etwa 0,4 V oxidiert wird.

Topographie in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential

In der Literatur sind eine Reihe von STM-Untersuchungen bekannt, die die strukturellen Veränderungen einer Goldoberfläche in Abhängigkeit des Potentials studiert haben [92, 93, 96, 98, 99]. Es finden sowohl Umstrukturierung in atomarer Größenordnung, wie zum Beispiel die potentialabhängige Änderung der Rekonstruktion einer Au(100)-Oberfläche [92, 93], als auch Änderungen über wesentlich größere räumliche Bereiche statt. Die letztgenannten Veränderungen treten auf, wenn das Potential wiederholt zwischen dem Bereich der Oxidbelegung und dem Doppelschichtbereich gewechselt wird. Bei der Oxidreduktion entstehen monoatomar tiefe Löcher in der Oberfläche, die über eine Zeitskala von einigen Minuten durch Oberflächendiffusion wieder zuwachsen.

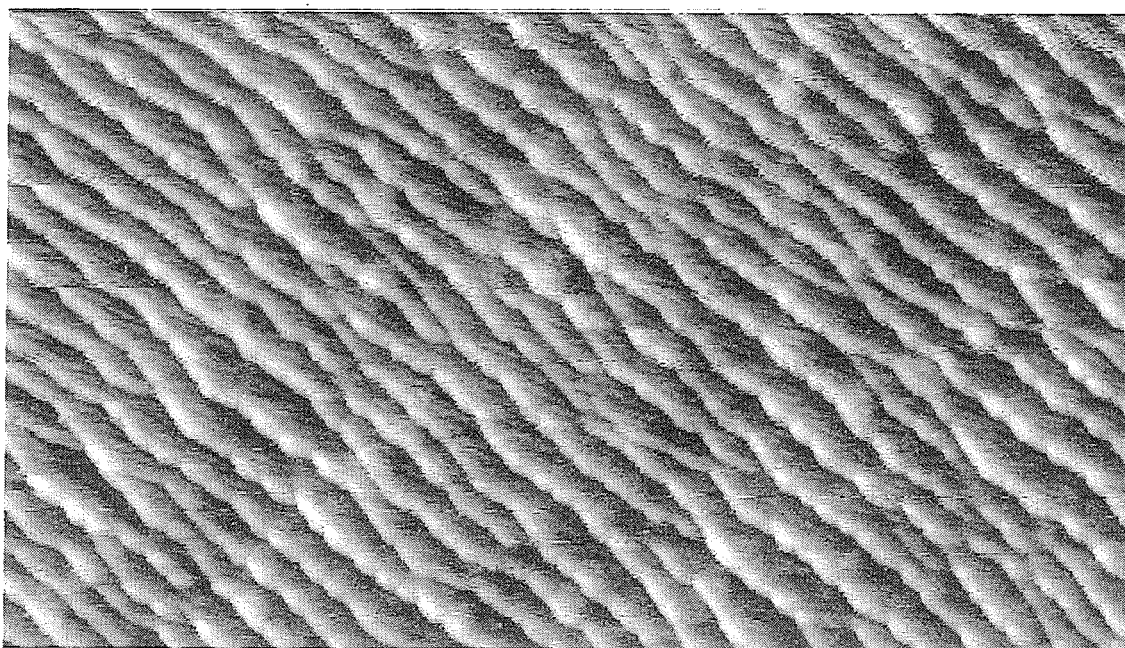
4.1.3. Platin

Für die Untersuchung von Platinclustern scheint es sinnvoll, sowohl die strukturellen, als auch die elektrochemischen Eigenschaften einer polykristallinen Platinoberfläche als Referenzpunkt zu kennen.

Strukturelle Charakterisierung von Platin

Nach dem Flammentempnen eines Platinblechs ist unter dem Rastertunnelmikroskop eine streifenartige Struktur zu erkennen (siehe Abbildung 4.10). Die Streifen haben eine Breite von 10-20 nm und eine Höhe von 1-2 nm. Sie zeigen einen sägezahnartigen Aufbau, bestehend aus flachen Terrassen, welche durch Mehrfachstufen voneinander getrennt sind. Auf den Terrassen waren keine atomaren Strukturen zu erkennen. Die durch die Topographie bedingte Vergrößerung der freien Oberfläche gegenüber der geometrischen Probenfläche wird auf 5-20% geschätzt. Beim Vergleich von Aufnahmen verschiedener Probenstellen zeigt sich, daß die Streifen in die gleiche Richtung verlaufen.

Geht man bei dem verwendeten Platinblech von einer polykristallinen Struktur aus, dann ist die gefundene Topographie erstaunlich. Insbesondere läßt sich die Anisotropie der Streifenrichtung nicht mit einer räumlich unkorrelierten Orientierung der Kristallite untereinander in Einklang bringen. Wahrscheinlich wird die gefundene Anisotropie durch den formgebenden Prozeß verursacht. So ist bekannt, daß einem Blech zum Beispiel beim Walzen oder Ziehen eine Textur aufgeprägt wird. Aus einem derart texturiertem Material



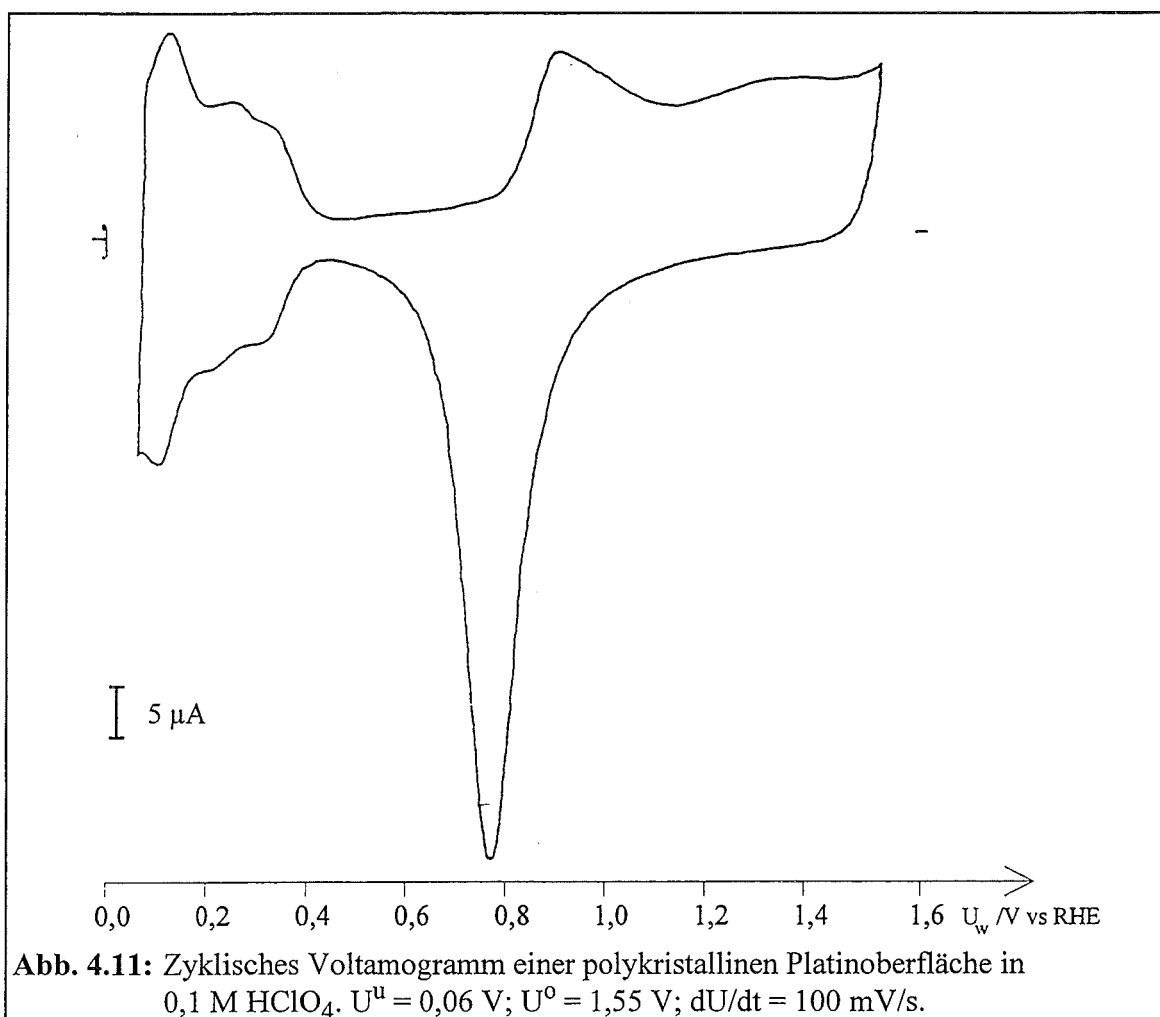
Bildbereich 510x290 nm

Abb. 4.10: STM-Abbildung einer flammengetemperten polykristallinen Platinoberfläche in 0,1 M HClO_4 . $U = 0,9 \text{ V}$; $V_h = -0,3 \text{ V}$; $I_t = 0,3 \text{ nA}$; HPF.

kann beim Flammentemporn durch Rekristallisation der Oberfläche die beobachtete streifenförmige Topographie entstehen.

Elektrochemische Charakterisierung von Platin

In Abbildung 4.11 ist das zyklische Voltamogramm einer polykristallinen Platinoberfläche in 0,1 M Perchlorsäurelösung dargestellt. An den beiden Umkehrpotentialen von 0,06 V und 1,55 V erkennt man eine Zunahme des kathodischen beziehungsweise des anodischen Stroms, die mit der Entwicklung von Wasserstoff respektive der Entwicklung von Sauerstoff an der Elektrode verbunden ist. Bei Potentialen positiv von 0,8 V zeigt ein anodischer Strom die Bildung einer Sauerstoffchemisorptions- beziehungsweise einer Oxidschicht an [199]. Der mit der Reduktion dieser Schicht verbundene Strom besitzt ein Maximum bei 0,77 V. Im Unterschied zur Goldoberfläche findet man an Platin im Potentialbereich zwischen 0,4 V und dem Umkehrpotential von 0,06 V für beide Richtungen der Potentialänderung einen Strom. Dieser ist mit der Adsorption bzw. Desorption von Wasserstoff verbunden. Aus der Ladung des adsorbierten Wasserstoffs Q_H läßt sich die Größe der Platinoberfläche abschätzen. Unter der Annahme, daß an jedem Oberflächenatom ein Wasserstoffatom adsorbiert wird und daß für diesen Prozeß jeweils ein Elektron



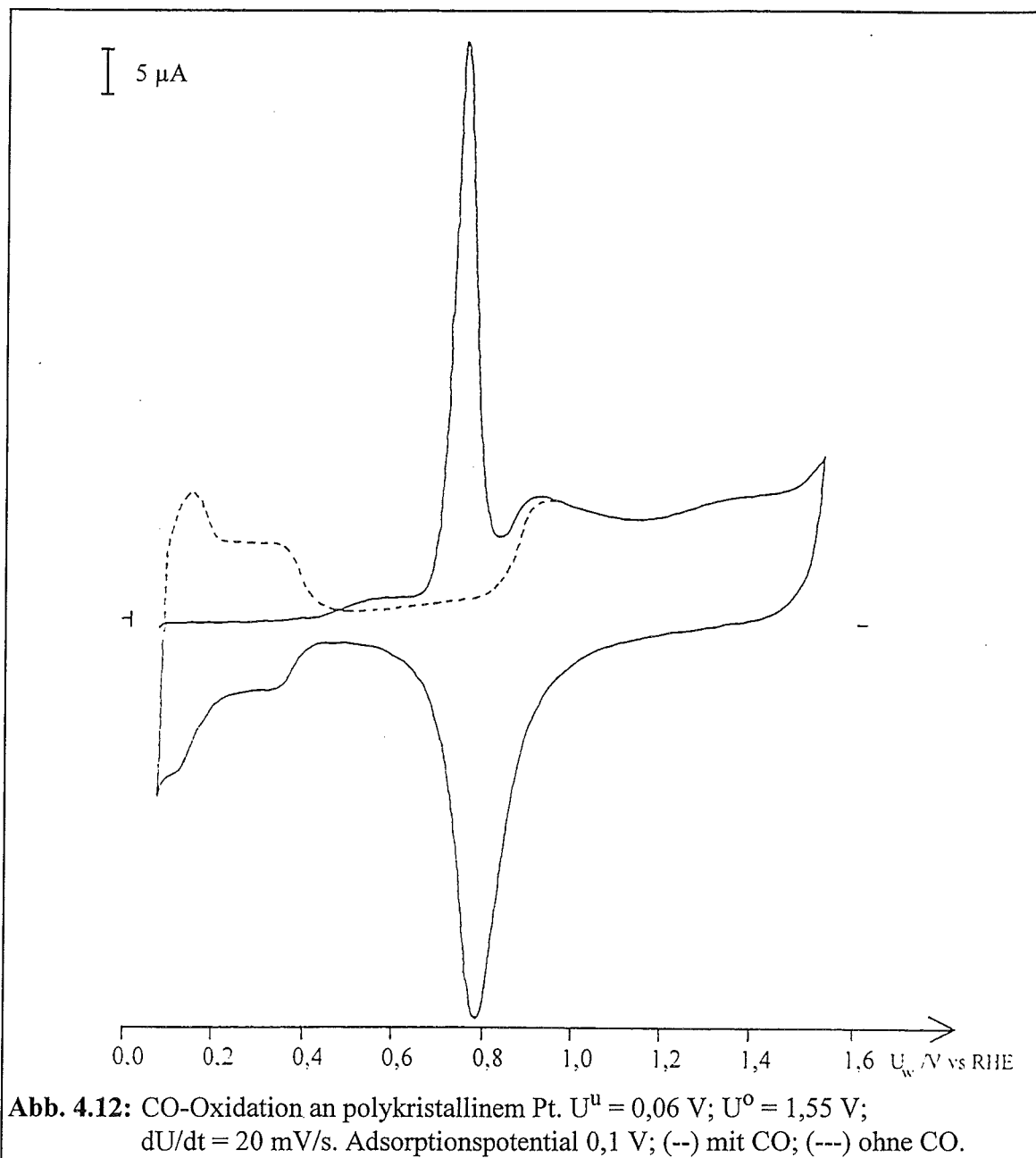
pro Atom notwendig ist, ergibt sich für die drei niedrig indizierten Flächenorientierungen eine Ladung von etwa 0,21-0,24 mC/cm².

Durch Integration des in diesem Potentialbereich fließenden kathodischen und anodischen Stroms erhält man ein Maß für die Ladungsmenge der Wasserstoffadsorption und der Wasserstoffdesorption. Nach der Subtraktion der mit der Umladung der Doppelschicht verbundenen kapazitiven Ladung³⁶ wird die Größe Q_H , die zum Abschätzen der Platinoberfläche dient, als Mittelwert aus beiden Ladungsmengen gebildet.

Die in Abbildung 4.11 untersuchte Probe besitzt eine durch den Einbau bestimmte geometrische Fläche von 0,57 cm². Aus der Bestimmung der Ladungsmenge ergibt sich eine elektrochemisch aktive Oberfläche von 0,62 cm². Dies entspricht einem Rauigkeitsfaktor von 1,1. Dieser Wert steht im Einklang mit dem aus den STM-Aufnahmen abgeschätzten Rauigkeitsfaktor.

Nach der Adsorption von Kohlenmonoxid aus dem Elektrolyten ergibt sich für die anschließende Elektrooxidation das in Abbildung 4.12 dargestellte Bild. In Richtung positiver Potentiale fehlt im Potentialbereich zwischen 0,06 V und 0,4 V der mit der Wasserstoffdesorption verbundene Strom. Ab einem Potential von 0,64 V tritt dann ein anodischer Strom auf, der ein Maximum bei 0,74 V erreicht. Nach dem Abfallen dieses Stroms ist das zyklische Voltammogramm nicht mehr von dem in Abbildung 4.11 gezeigten zu unterscheiden. Insbesondere tritt beim nächsten Potentialdurchlauf die Wasserstoffadsorption und die Wasserstoffdesorption wieder in der gleichen Weise auf.

³⁶Diese sogenannte Doppelschichtkorrektur erfolgt unter der Näherung, daß die Doppelschichtkapazität unabhängig vom Potential ist und sich aus dem sogenannten Doppelschichtbereich des zyklischen Voltammogramms bestimmen läßt.



Aus Messungen mit IR-Spektroskopie ist bekannt, daß Kohlenmonoxid in einem Potentialbereich negativ von $0,5 \text{ V}$ stark adsorbiert und schwächer adsorbierte Spezies, wie zum Beispiel Wasserstoff verdrängt [200, 201]. Folglich tritt der mit der Desorption des Wasserstoffs verbundene Strom im zyklischen Voltammogramm nicht mehr auf. Das Strommaximum bei $0,74 \text{ V}$ ist mit der Elektrooxidation des Kohlenmonoxids zu Kohlendioxid verbunden. So verschwindet in IR-spektroskopischen Messungen die CO-Streckschwingungsbande und in DEMS-Messungen läßt sich die Bildung von Kohlendioxid nachweisen [201]. Eine ausführliche Übersicht über die elektrochemische Oxidation von Kohlenmonoxid an Platinoberflächen geben Beden et al. [202].

Topographie in Abhängigkeit vom Elektrodenpotential

Das Platinsubstrat wurde in verdünnter Perchlorsäurelösung bei unterschiedlichen Potentialen mit dem Rastertunnelmikroskop abgebildet. Es konnten keine potentialabhängigen Veränderungen der Oberflächentopographie festgestellt werden. Dies gilt auch für das mehrmalige Durchfahren des Potentialbereichs zwischen 0,05 V und 1,5 V mit geringer Potentialvorschubsgeschwindigkeit (≤ 100 mV/s).

Änderungen der Oberflächentopographie konnten nur dann beobachtet werden, wenn die Potentialvorschubsgeschwindigkeit stark erhöht wurde. In Abbildung 4.13 ist als Beispiel eine Veränderung dargestellt, die nach periodischer Änderung des Potentials zwischen 0,15 V und 1,55 V mit einer Geschwindigkeit von 100 V/s nach 30 s zu erkennen war. Während diesen Potentialänderungen wurde die Spitze etwa 300 nm von der Oberfläche entfernt gehalten.

In der Sequenz ist zu erkennen, daß durch die Potentialänderung in der oberen Bildhälfte ein Hügel auf der Oberfläche vergrößert wurde (siehe Pfeil). Die Oberflächenveränderung erstreckt sich über einen Bereich von etwa 50x50 nm. Außerdem taucht links von dieser durch den Pfeil markierten Stelle ein neuer Hügel mit einem Durchmesser von etwa 30 nm auf. Wie der Vergleich mit der dritten Aufnahme zeigt, die unmittelbar nach der zweiten aufgenommen worden ist, sind beide Oberflächenveränderungen irreversible.

Der Grad der Oberflächenveränderung nimmt mit zunehmendem Wert des oberen Potentialumkehrpunkts und Dauer der Potentialänderungen zu. Bei einer Verringerung der Zeitdauer wird die Wahrscheinlichkeit, mit der Veränderungen auftreten, verkleinert. Bei einer Verringerung des Wertes des oberen Potentialumkehrpunkts ist tendenziell eine längere Zeit notwendig, bis Topographieveränderungen beobachtet werden können. Ein Schwellenwert für dieses Potential konnte nicht bestimmt werden. Ähnliches gilt für die Wahl der Potentialvorschubsgeschwindigkeit. So treten bei einer Potentialvorschubs-

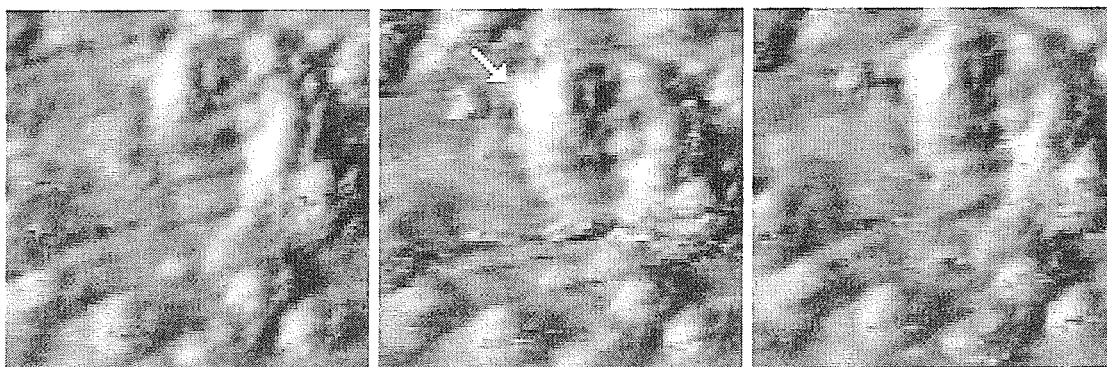


Abb. 4.13: Veränderung einer Platinoberfläche durch schnelle Potentialvariation in 0,1 M HClO_4 . Rasterweite 255 nm; $U_t = 0,55$ V; $I_t = 2$ nA; $U = 0,25$ V. Zwischen den ersten beiden Aufnahmen wurde das Potential für 30 s mit 100 V/s zwischen 0,15 V und 1,55 V variiert. Der Vergleich mit dem dritten Bild zeigt, daß die Topographieänderungen irreversibel sind.

geschwindigkeit von 10 V/s und einem Umkehrpotential von 1,8 V Veränderungen erst nach einigen Minuten auf.

Veränderungen der Oberflächentopographie durch schnelle Potentialänderungen sind in der Literatur unter den Begriffen elektrochemisches Polieren und Oberflächenfacettierung bekannt. Das elektrochemische Polieren wird bei der Präparation von glatten Metalloberflächen häufig als letzter Schritt durchgeführt, um die Rauigkeit, die bei der mechanischen Politur verbleibt, zu glätten. Bei der Oberflächenfacettierung wird der Anteil einer gewünschten Kristallflächenorientierung auf einem polykristallinen Substrat durch die Wahl von geeigneten Umkehrpotentialen vergrößert [203-206]. Die Frequenz der Potentialänderung beträgt bei dieser Methode einige kHz. Es wird angenommen, daß die Oberflächenveränderung durch eine Auflösung und anschließende Abscheidung von Platin bewirkt wird [205, 206]. Infolgedessen befindet sich die Oberflächentopographie nicht in einem thermodynamischen Gleichgewicht, sondern ist durch die Kinetik der Auflösung und Abscheidung bestimmt. Auflösungs- und Abscheidungsprozesse treten auch bei geringeren Potentialvorschubgeschwindigkeiten auf, wie sie für die zyklische Voltametrie üblich sind [207, 208]. Nach mehreren zyklischen Potentialdurchläufen zwischen 0,41 V und 1,46 V in Schwefelsäurelösung mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 40 mV/s wurde die Platinionenkonzentration im Elektrolyten bestimmt [207]. Es zeigte sich, daß etwa 5,5 ng Platin pro cm² und Potentialdurchlauf von der Oberfläche aufgelöst werden³⁷. Mit dem in-situ Rastertunnelmikroskop lassen sich solche kleinen Veränderungen nicht auf einer Oberfläche, die nicht atomar glatt ist, feststellen. In den oben beschriebenen Experimenten tritt durch die Wahl einer hohen Potentialvorschubgeschwindigkeit ein Zeiträffereffekt auf, der die über tausende Zyklen akkumulierten Veränderungen schon nach wenigen Sekunden sichtbar werden läßt.

³⁷5,5 ng/cm² entsprechen etwa 1% einer Monolage.

4.2. Elektrochemische Platinabscheidung auf Graphit

Auf Graphit deponierte Platincluster sind von vielen Gruppen mit dem STM untersucht worden. Neben der technologischen Bedeutung dieser Kombination stellen mesoskopische Metallcluster auf einem Substrat mit schwacher elektronischer Wechselwirkung ein wissenschaftlich interessantes System dar, um zum Beispiel den Übergang von Atom- zu Volumeneigenschaften zu untersuchen. Hoch orientiertes pyrolytisches Graphit (HOPG) ist ein sehr flaches und defektarmes Substratmaterial (siehe Abschnitt 4.1.1), welches die Identifikation der Metallpartikel mit dem Rastertunnelmikroskop erleichtert.

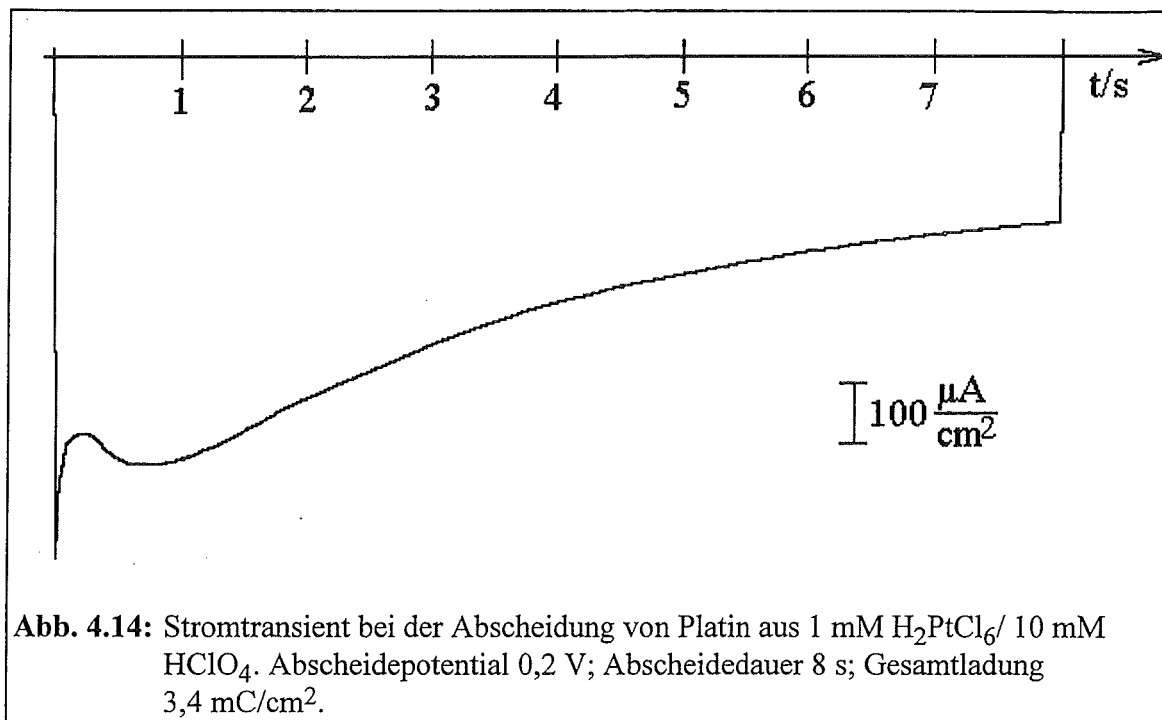
Müller et al. [142, 155] untersuchten die Adsorptionsgeometrie von Pt-Atomen, Dimeren und Trimeren, die in einer UHV-Kammer auf HOPG aufgedampft worden waren. Sie fanden eine bevorzugte Adsorption auf den sogenannten β -Plätzen des Graphits, also den Kohlenstoffatomen der obersten Kristallage ohne Nachbarn in der nächsten Graphitlage. Auch Ma et al. [146] stellten für sehr kleine Platincluster eine bevorzugte Adsorption an β -Plätzen fest. Sie beobachteten, daß die zeitliche Stabilität der Cluster durch die Substratmorphologie bestimmt wird. So zeigten die Cluster die Tendenz, kettenförmig entlang von Stufen zu aggregieren. Komiya et al. [209] fanden, daß die Form von Platinclustern, die einen Durchmesser von etwa vier Nanometer haben, kubooktaedrisch ist. In TEM Aufnahmen sahen sie eine kettenförmige Anordnung der Cluster auf dem Substrat [210].

Die metallorganische Gasphasenabscheidung (MOCVD³⁸) von Platin auf HOPG wurde ebenfalls mit dem STM untersucht [147]. Durch Röntgenbeugung wurde eine bevorzugte Orientierung der Kristallite in (111)-Richtung festgestellt.

Platin läßt sich nicht nur aus der Gasphase auf ein Substrat abscheiden, sondern auch durch chemische Imprägnierung. Die Haftung des Platins auf Graphit wird durch eine chemische Oxidation des Substrats in Wasserstoffperoxid (H_2O_2) oder in Salpetersäure (HNO_3) vor der Imprägnierung verbessert. Trotz dieser Vorbehandlung fanden Yeung et al. sowie Lee et al. eine Aggregation der Platinpartikel auf dem Substrat [145, 157]. Nach dem Erhitzen der etwa 20-150 nm großen und rauen Partikel auf 723 K in einer Wasserstoffatmosphäre wurden diese runder und etwas kleiner [144]. Auch in einer NO-CO Atmosphäre ändert sich die Form von Platinclustern bei 873 K [148]. Gleichzeitig läßt sich eine durch das Platin katalysierte Oxidation des Graphits beobachten.

Die Methode der chemischen Imprägnierung umfaßt sehr viele Präparationsschritte, wie die Oxidation des Substrats, das Aufbringen einer Platinlösung, das Trocknen der Probe und die anschließende Reduktion des Platinsalzes in einer Wasserstoffatmosphäre. Eine wesentlich einfachere Methode, um Platin auf Graphit aufzubringen, stellt die elektrochemische Metallabscheidung dar. Schon in den ersten Jahren der in-situ Rastertunnel-

³⁸MOCVD für metalorganic chemical vapor deposition.



mikroskopie, demonstrierten Itaya und Sugawara [141], daß es möglich ist, elektrochemisch auf Graphit abgeschiedenes Platin im Elektrolyten abzubilden.

Im Hinblick auf die technische Anwendung von Platinclustern als Katalysatoren sind Clustergrößen mit einer Größe von wenigen Nanometern von besonderem Interesse. Die Größenverteilung von Metallclustern kann über die Metallionenkonzentration, das Abscheidopotential und die Abscheidedauer beeinflusst werden.

Zur Präparation wurden HOPG-Proben mit Hilfe eines Klebebandes zunächst frisch gespalten. Die Metallabscheidung erfolgte in der STM-Zelle durch einen potentiostatischen Puls aus wäßriger Hexachlorplatinsäurelösung (H_2PtCl_6) mit einer Konzentration zwischen 10 μM und 1 mM. Das Standardpotential für die Reduktion von PtCl_6^{2-} zu Pt beträgt 0,73 V³⁹ [211–213]. Nach der Präparation wurden die Proben mit Wasser gespült und entweder elektrochemisch oder strukturell mit dem in-situ STM charakterisiert.

In Abbildung 4.14 ist ein Stromtransient dargestellt, wie er sich unter typischen Abscheidbedingungen ergibt. Nach einer anfänglichen Stromspitze durchläuft der Strom zunächst ein Minimum. Im Anschluß an ein Maximum bei 1 s fällt der Strom langsam bis zum Ende des Pulses ab.

³⁹Die Reduktion kann sowohl über einen Vierelektronenschritt, als auch über zwei Zweielektronenschritte, mit PtCl_4^{2-} als Zwischenprodukt erfolgen. Auch eine PtCl_5^{2-} Spezies, die in PtCl_6^{2-} und PtCl_4^{2-} bzw Pt disproportioniert, wird als Zwischenprodukt der Platinabscheidung diskutiert. Bei den in dieser Arbeit verwendeten hohen Überspannungen werden alle Reaktionen parallel auftreten. Der interessierte Leser sei an dieser Stelle auf die weiterführende Literatur verwiesen [211, 213].

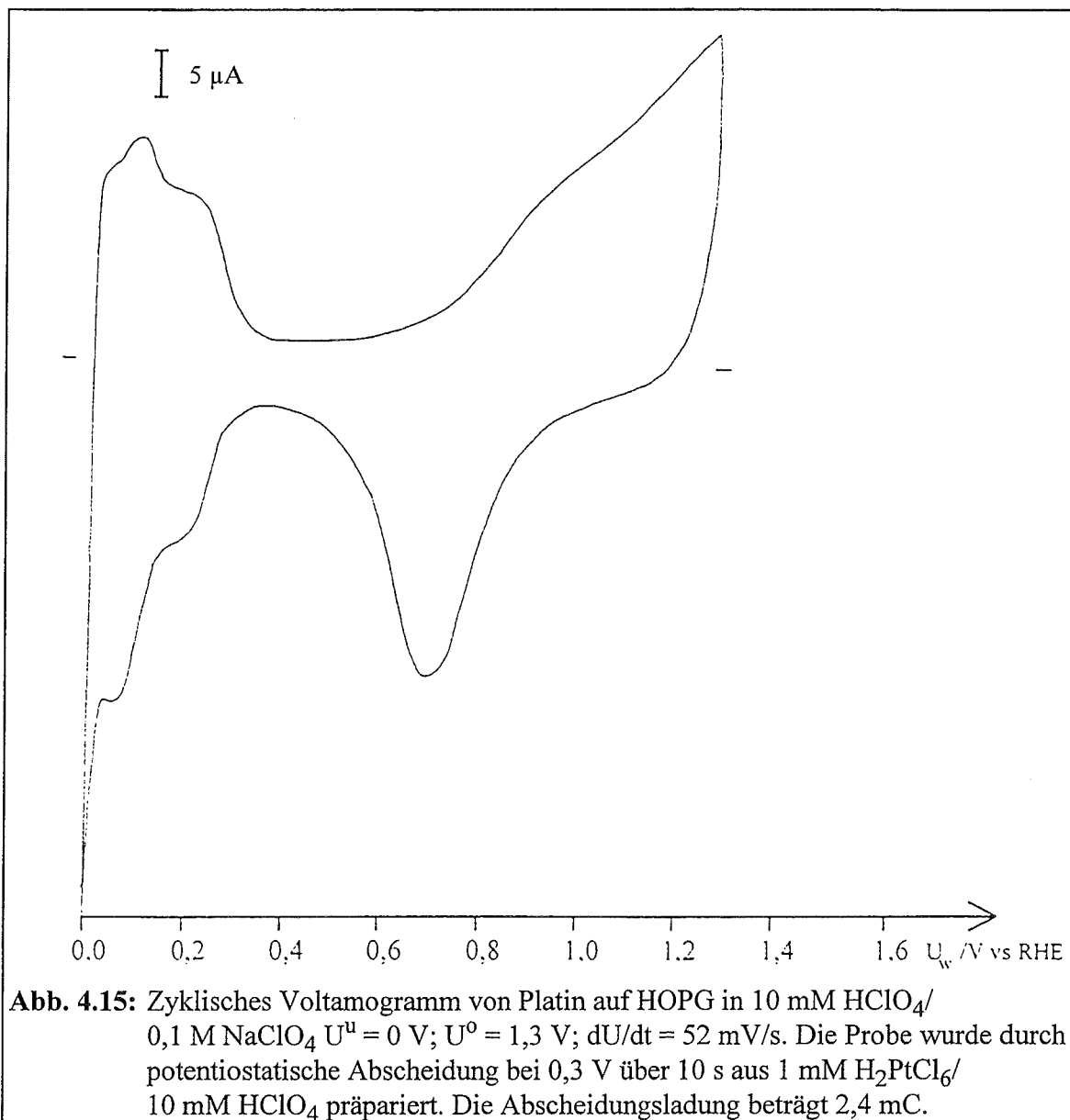
Der Abfall der Stromdichte läßt sich für Zeiten, die größer als zwei Sekunden sind, sehr gut über die Cottrell-Gleichung beschreiben: $j(t) = nF c \sqrt{D/\pi t}$. Unter der Annahme, daß vier Elektronen für die Reduktion notwendig sind ($n=4$), ergibt sich ein Diffusionskoeffizient von $D = 3,4(\pm 1) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$ in qualitativer Übereinstimmung mit Literaturwerten ($D_{\text{lit}} = 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$) [213]. Die Abscheidung wird also durch die Diffusion der Hexachlorplatinsäure limitiert. Zwischenprodukte, wie sie von Zubimendi et al. für die Abscheidung bei kleiner Überspannung gefunden worden sind [213], scheinen bei höheren Überspannungen keinen limitierenden Einfluß zu haben.

Das anfängliche Anwachsen des Stroms bis zum Maximum bei 1 s läßt sich mit der Bildung von Kristallisationskeimen interpretieren. Die Platinabscheidung erfolgt auf Graphit mit einer hohen Kristallisationsüberspannung. Nach der Keimbildung erfolgt die weitere Abscheidung bevorzugt an diesen Keimen. Durch das Clusterwachstum steigt der Strom zunächst an, bevor er diffusionsbedingt wieder abfällt.

Aus dem Stromtransienten läßt sich durch Integration des Stroms die abgeschiedene Platinmenge bestimmen⁴⁰. So ist für die Abscheidung einer Platinmonolage eine Ladung von $0,96 \text{ mC}/\text{cm}^2$ notwendig⁴¹.

⁴⁰Die Ladung der kapazitiven Doppelschichtumladung am HOPG-Substrats beträgt $\Delta Q_{\text{DL}} = C \cdot \Delta U$, also größenordnungsmäßig $1 \text{ } \mu\text{C}/\text{V}/\text{cm}^2 \cdot 1 \text{ V} = 1 \text{ } \mu\text{C}/\text{cm}^2$. Im Vergleich zur Gesamtladungsdichte der Abscheidung von über $1 \text{ mC}/\text{cm}^2$ ist sie vernachlässigbar klein.

⁴¹Vereinfachte Annahme der Abscheidung von Platin auf Pt(111).



Einige Proben wurden nach der Platinabscheidung durch zyklische Voltametrie charakterisiert. In Abbildung 4.15 ist ein Strom-Spannungs-Diagramm dargestellt, wie es sich nach der Abscheidung bei einem Potential von 0,3 V über 10 s ergibt. Die Messung erfolgte ebenfalls in der STM-Zelle.

Das zyklische Voltammogramm ähnelt dem von polykristallinem Platin. Im Potentialbereich negativ von 0,3 V ist die Wasserstoffadsorption und -desorption zu erkennen. In Richtung positiver Potentiale wächst der Strom ab etwa 0,8 V kontinuierlich bis zum Umkehrpotential bei 1,3 V an. Im Potentialrücklauf tritt bei 0,75 V ein kathodisches Strommaximum auf, welches zur Platinoxidreduktion gehört.

Im Vergleich zur polykristallinen Platinfläche ist vor allem der kontinuierliche Stromanstieg im Potentialbereich der Platinoxidbildung auffallend; ein Stromplateau wird hier nicht erreicht. Nach wiederholter zyklischer Variation des Probenpotentials zwischen 0 V

und 1,3 V, wird der Anstieg des Stroms zwischen 0,8 V und 0,9 steiler und ab 0,9 V flacher. Eventuell befinden sich auf der Platinoberfläche Verunreinigungen, die durch die wiederholte Potentialänderung oxidiert beziehungsweise reduziert werden.

Die bei der Platinabscheidung geflossene Ladung von 2,4 mC reicht rechnerisch aus, um die Oberfläche mit 5 Atomlagen Platin zu bedecken. Außer diesem Maß für die abgeschiedene Platinmenge kann aus dem zyklischen Voltamogramm die Ladung der Wasserstoffadsorption Q_H als ein Maß für die freie Platinoberfläche ermittelt werden. Aus der obigen Messung ergibt sich $Q_H = 86 \mu\text{C}$, was einer Platinfläche von $0,4 \text{ cm}^2$ entspricht. Unter Berücksichtigung der durch die Zellgeometrie bestimmten Probenfläche von $0,5 \text{ cm}^2$ heißt das, daß auf der Oberfläche sowohl Bereiche mit Platin- als auch ohne Platinbedeckung vorhanden sind.

Bildet man während der Platinabscheidung die Oberfläche mit dem in-situ STM ab, so lassen sich keine morphologischen Veränderungen der Oberfläche erkennen. Es besteht also eine deutliche Diskrepanz zwischen der festgestellten Änderung der elektrochemischen Eigenschaft der Probenoberfläche und den Ergebnissen der STM-Beobachtungen. Es stellt sich deshalb die Frage, ob es mit dem gewählten experimentellen Aufbau prinzipiell möglich ist, die Metallabscheidung zu verfolgen. Um dies zu überprüfen, wurde die Kupferabscheidung auf einem polykristallinen Platinblech untersucht.

Hierfür wurde Kupfer aus einem kupferionenhaltigen Elektrolyten potentiostatisch abgeschieden. Als Referenzelektrode wurde ein Kupferdraht eingesetzt. Abbildung 4.16 zeigt eine Sequenz, die die Oberflächenveränderungen während der Abscheidung dokumentiert. Das erste Bild wurde bei einem Potential von 55 mV vs Cu/Cu²⁺, die folgenden Bilder bei einem Potential von -0,3 V vs Cu/Cu²⁺ aufgenommen. Der zeitliche Abstand zwischen den Bildern beträgt 70 s.

Das erste Bild zeigt eine sehr heterogene Oberfläche, die sich aus Unebenheiten mit Durchmessern von 5-20 nm zusammensetzt. Es wurde in einem Potentialbereich aufgenommen, in dem die Platinoberfläche bereits mit einer UPD-Schicht überzogen ist. Aus in-situ STM Untersuchungen an Platin- und Goldeinkristalloberflächen ist bekannt, daß die Kupfer UPD-Schicht die Oberflächentopographie des Substrats reproduziert [106, 214].

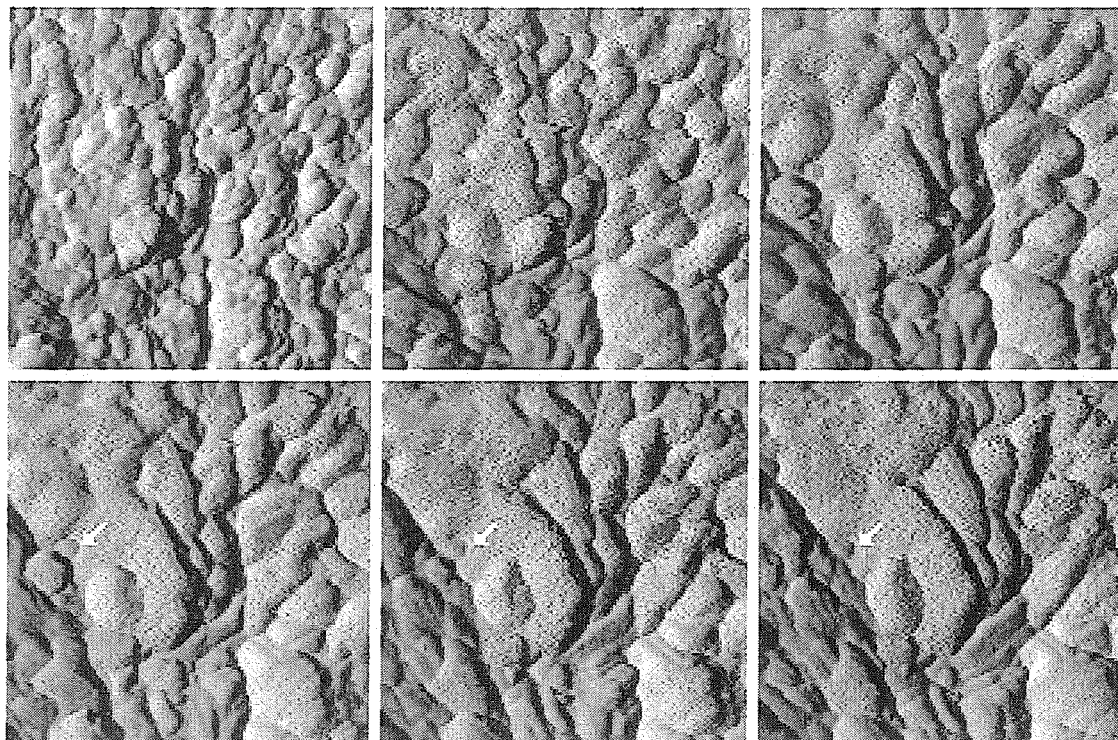


Abb. 4.16: Abscheidung von Kupfer auf einem polykristallinem Platinsubstrat.
 Rasterweite 128 nm; $U_t = -34$ mV vs Cu/Cu²⁺; $I_t = 4,5$ nA; HPF;
 Elektrolyt 1 mM CuSO₄/ 0,1 M HClO₄; Bild 1: $U = 55$ mV vs Cu/Cu²⁺,
 Bild 2-5: $U = -0,3$ V vs Cu/Cu²⁺; Abstand zwischen den Bildern 70 s.

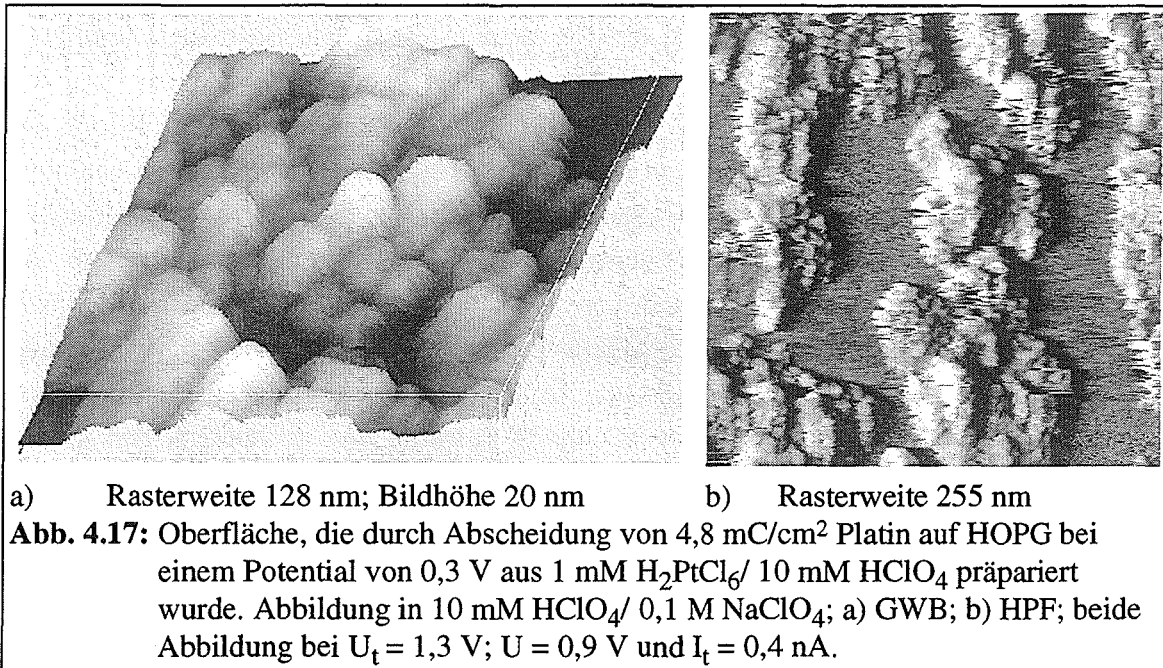
Mit Beginn der Kupferabscheidung ändert sich die Oberflächenstruktur schlagartig. Feinere Oberflächenstrukturen werden durch die Kupferschicht geglättet, während die großflächige Topographie erhalten bleibt. Interessanterweise ist das Wachstum der Kupferschicht nicht homogen, sondern unterliegt starken räumlichen Fluktuationen. So läßt sich in der unteren Bildreihe die Auflösung eines Kupferkeims verfolgen (siehe Pfeil), während andere Oberflächenbereiche weiter anwachsen. Derartige räumliche Inhomogenitäten während der Abscheidung sind bereits früher auf Kupferoberflächen beobachtet worden [111]. Sie zeigen, daß Metallauflösung und Abscheidung parallel ablaufen und daß sich der makroskopisch gemessene Strom aus der Differenz zwischen beiden Prozessen ergibt. Eine theoretische Modellierung solcher Prozesse wurde von Schmickler und Stimming durchgeführt [215].

Die Kupferabscheidung ließ sich nur unter Verwendung von hohen kathodischen Überspannungen mit dem STM beobachten. Wurden kleine Überspannungen verwendet, so konnte auch nach mehreren Minuten keine Oberflächenveränderung festgestellt werden, obwohl sich aus der Bestimmung der Abscheideladung mehrere Monolagen auf der Probenoberfläche abgeschieden hatten. Offensichtlich besteht ein Unterschied zwischen dem lokal mit der Spitze beobachteten Verhalten der Kupferabscheidung und dem aus dem Abscheidestrom bestimmten mittleren Verhalten. Die lokale Kupferabscheidung wird also durch die Anwesenheit der Tunnelspitze gestört. Derartige Unterschiede in der lokalen

Metallabscheidung wurden auch an anderen Systemen festgestellt. So fand Beitel [214], daß die Volumenabscheidung von Kupfer auf Pt(110) unter der Spitze erst bei $-0,3\text{ V vs Cu/Cu}^{2+}$ einsetzt. Während für die Abscheidung und Auflösung von Kupfer auf Gold starke Unterschiede zwischen dem lokalen und dem gemittelten Verhalten gefunden wurden [105, 107], standen für die Silberabscheidung auf Gold die lokalen und gemittelten Größen in guter Übereinstimmung zueinander [105]. Der Einfluß der Spitze auf die Metallabscheidung scheint also von dem verwendeten Metall abzuhängen. Da die Silber- und Kupferabscheidung sehr unterschiedliche Prozesse sind, gibt es für die Erklärung dieses Phänomens eine Reihe von möglichen Ansätzen. So sind die Austauschstromdichte, die Ladung der Ionen in der Lösung, das Nernst-Potential und der Unterschied in den Gitterabständen zwischen Substrat und abgeschiedenem Metall (die sogenannte Gitterfehlانpassung) vier Größen, die möglicherweise mit dem unterschiedlichen Verhalten zusammenhängen. Ein einfacher Erklärungsansatz über eine veränderte Diffusion von Metallionen unter der Spitze oder einem Einfluß des Spitzenpotentials auf das lokale Oberflächenpotential unter der Spitze scheint hingegen nicht ausreichend zu sein.

Auf die Platinabscheidung auf Graphit übertragen, läßt sich das dort gefundene Ergebnis wie folgt verstehen. Der experimentelle Aufbau ist grundsätzlich geeignet, um die Metallabscheidung in-situ zu verfolgen. Im Unterschied zur Kupferabscheidung konnte bei der Platinabscheidung auch für hohe Überspannungen keine Abscheidung beobachtet werden. Auch hier sind die oben genannten vier Größen Austauschstromdichte, Ladung der Ionen in der Lösung, Nernst-Potential und Gitterfehlانpassung sehr unterschiedlich. Außerdem liegt das Platin in der Lösung als komplexiertes Anion vor, was den Abscheidemechanismus zusätzlich verändern kann. Vernachlässigt man den möglichen Einfluß des Substrats, so nimmt der Unterschied zwischen lokalem und gemitteltem Verhalten in der Abscheidung in der Reihenfolge Silber, Kupfer, Platin zu. In der gleichen Reihenfolge nimmt der Betrag der Ladung der Metallionen zu und die Reaktionsgeschwindigkeit ab. Auch mit dem Vergleich aller drei Systeme bleibt es unklar, welche Eigenschaft des abgeschiedenen Metalls den Unterschied zwischen lokalem und gemitteltem Abscheideverhalten bewirkt.

Wegen des Einflusses der Tunnelspitze auf die Abscheidung wurde die Probe im folgenden außerhalb des Tunnelmikroskops präpariert und anschließend im Rastertunnelmikroskop charakterisiert. Abbildung 4.17 zeigt die Aufnahme einer Oberfläche, die bei $0,3\text{ V}$ präpariert worden ist. Die bei der Abscheidung geflossene Ladung beträgt $4,8\text{ mC/cm}^2$.



Generell besteht bei der ex-situ durchgeführten Metallabscheidung das Problem, Bildbereiche eindeutig als Substrat oder Metallabscheidung zu identifizieren. Da HOPG eine sehr defektarme und glatte Oberfläche besitzt, wird diese Zuordnung wesentlich vereinfacht. Im folgenden wird davon ausgegangen, daß rauhe Oberflächenbereiche den Gebieten mit abgeschiedenen Metall zuzuordnen sind, während glatten Bildbereiche freie Substratflächen wiedergeben. Diese Zuordnung konnte durch die atomare Abbildung des Graphitgitters in den flachen Bereichen verifiziert werden.

Abbildung 4.17.a zeigt einen Bereich, der mit einer hohen Platindichte belegt ist. In der vorderen linken Ecke und in der hinteren Ecke sind die glatten Flächen des Graphitsubstrats zu erkennen. Der mit Platin bedeckte Bereich setzt sich aus Clustern mit einem Durchmesser von $8\text{-}20 \text{ nm}$ und einer Höhe von $5\text{-}10 \text{ nm}$ zusammen. Bei der Abbildung von größeren Probenbereichen (siehe Abbildung 4.17.b) sind ähnlich aufgebaute Agglomerate von Clustern mit einer Größe zwischen 40 und 100 nm zu finden. Die Agglomerate berühren sich gegenseitig und formen damit eine vernetzte Struktur. Wird die abgeschiedene Platinmenge erhöht, so wird die Abbildung von freien Graphitflächen seltener. Bei einer Verringerung der Platinmenge wurde hingegen die Wahrscheinlichkeit geringer, einen Bereich mit Platin zu finden. Statt dessen fanden sich wiederholt Hinweise auf eine Beweglichkeit der Cluster auf dem Substrat.

Abbildung 4.18 zeigt als Beispiel einen Ausschnitt aus einer Meßreihe, die an einer Probenstelle aufgenommen wurde. Um die Veränderungen deutlicher werden zu lassen, wird in der Abbildung nur jedes achte Bild der Filmsequenz gezeigt. Der glatte Bereich des Graphits läßt sich gut von den rauhen Stellen der Platinabscheidung unterscheiden. In der rechten unteren Bildecke ist ein Clusteragglomerat zu erkennen, das sich im Laufe der Sequenz um etwa 30 nm nach rechts oben verschiebt. Der restliche Bildbereich bleibt im

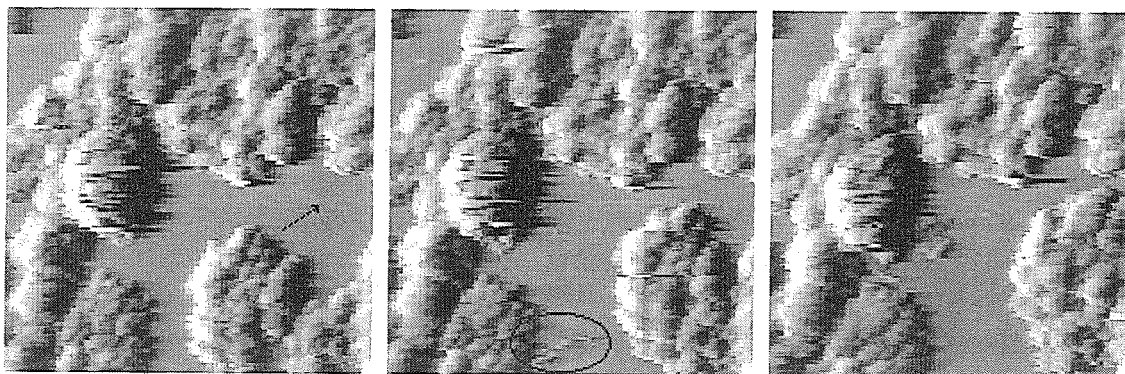


Abb. 4.18: Verschieben von Platin auf Graphit. Rastergröße 255 nm; Abbildung in 10 mM HClO_4 ; $U = 1,2 \text{ V}$; $U_t = 1,1 \text{ V}$ ($V_b = -0,1 \text{ V}$); $I_t = 0,5 \text{ nA}$; HPF; gezeigt wird jede 8. Aufnahme einer Sequenz; der Bildabstand beträgt 10 min.

wesentlichen erhalten. Die Verschiebung erfolgt entlang eines Platinbereichs, der selber ortsfest bleibt. Die Orientierung des Agglomerats auf der Oberfläche ändert sich im Laufe der Filmsequenz mehrmals um bis zu 30° .

Im zweiten Bild der Sequenz gibt es im unteren Teil des freien Graphitbereichs einen weiteren Hinweis auf die Beweglichkeit von Platin auf Graphit. Es ist ein Streifen mit einer Breite von etwa 8 nm und einer Länge von 25 nm zu erkennen. Im folgenden Bild ist dieser Streifen verschwunden. Derartige Streifen, die meist am unteren oder seitlichen Bildrand enden und im Folgebild nicht mehr zu finden sind, treten bei der Abbildung von kleinen Platinbelegungen häufig auf. Sie sind oft das einzige strukturelle Indiz für eine erfolgte Platinabscheidung. Vermutlich entstehen sie durch das wiederholte Verschieben des Clusters durch die Spitze während der Bildaufnahme. Wie im experimentellen Teil beschrieben, fährt die Tunnelspitze die Fläche zeilenweise von oben nach unten ab. Offensichtlich besteht zwischen Spitze und Oberfläche eine Kraftwechselwirkung, die ausreicht, um kleinere Cluster in ihrer Position zu verschieben. Der Streifen gibt somit die Bahn des Clusters über die Oberfläche wieder. Die Bahn endet, wenn der Cluster den Bildbereich verläßt oder sich wie in Abbildung 4.18 an ein größeres Platinagglomerat anlagert. Solche Platinagglomerate besitzen eine größere Kontaktfläche zum Graphitsubstrat und können somit die lokal angreifende Kraft der Spitze über größere Bereiche verteilen und kompensieren. Wie die Bewegung des Agglomerats in der obigen Filmsequenz zeigt, ist diese Kompensation auch für etwa 100 nm große Bereiche nicht immer vollständig möglich. Die Verschiebung erfolgt zwar in kleineren Schritten als bei einem einzelnen Cluster, endet aber erst, nachdem sich das Agglomerat vollständig an den äußeren Bereich angelagert hat. Die Vernetzung über sehr große Bereiche scheint deshalb notwendig zu sein, um die Kraft zwischen Spitze und Probe zu kompensieren.

In der Literatur finden sich einige Beispiele für die Verschiebung von Metallclustern auf HOPG-Oberflächen während der STM-Aufnahme [103, 134, 149, 216]. Eines dieser Beispiele ist in Abbildung 4.19 dargestellt [216]. In der Sequenz wird ein Goldcluster, der durch einen kurzen Spannungspuls zwischen einer Goldspitze und dem Graphitsubstrat

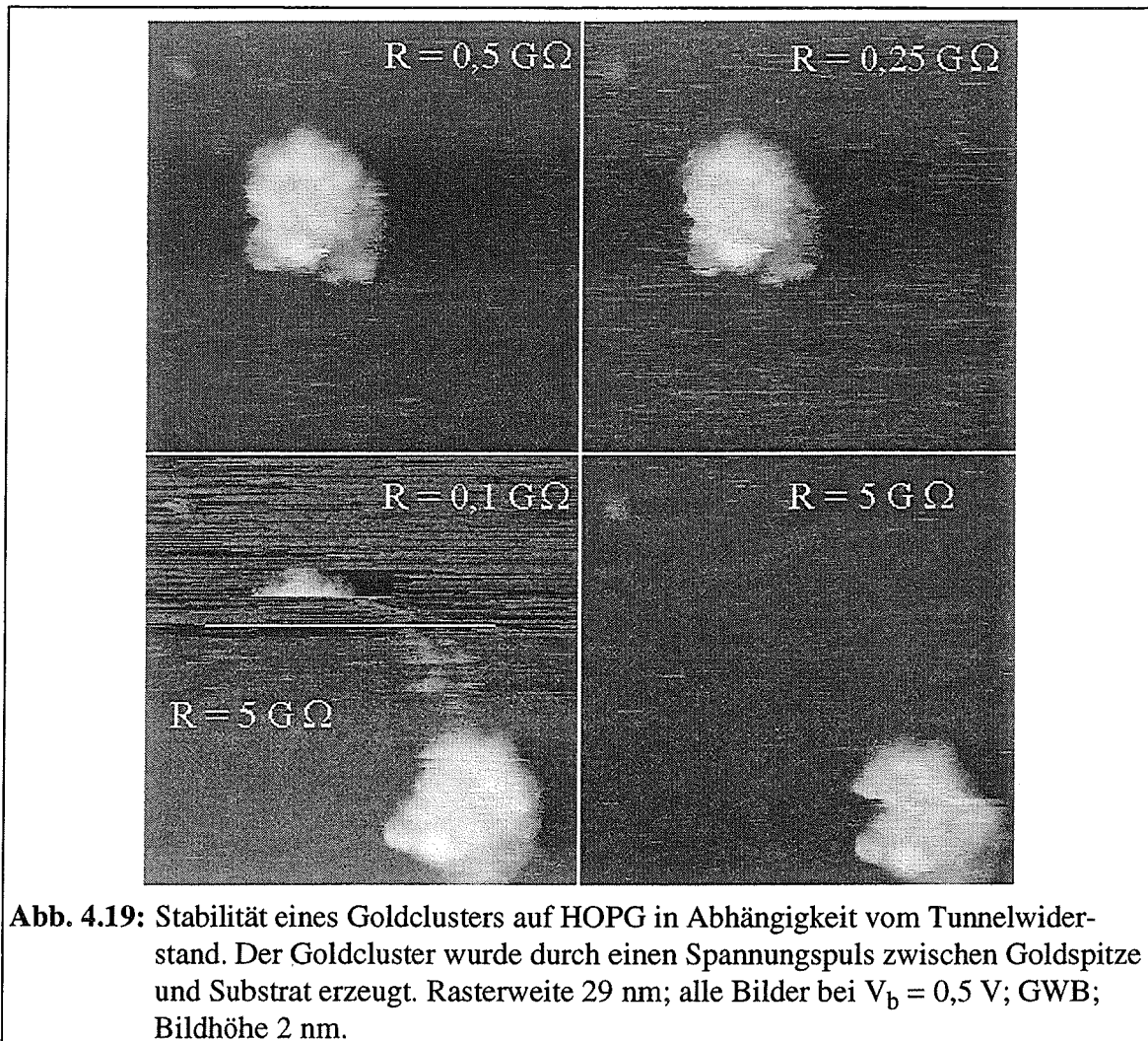


Abb. 4.19: Stabilität eines Goldclusters auf HOPG in Abhängigkeit vom Tunnelwiderstand. Der Goldcluster wurde durch einen Spannungspuls zwischen Goldspitze und Substrat erzeugt. Rasterweite 29 nm; alle Bilder bei $V_b = 0,5 \text{ V}$; GWB; Bildhöhe 2 nm.

erzeugt worden ist, mit unterschiedlichen Tunnelwiderständen abgebildet. Für Tunnelwiderstände, die größer als $0,25 \text{ G}\Omega$ sind, läßt sich der Cluster reproduzierbar abbilden. Wird der Tunnelwiderstand jedoch auf $0,1 \text{ G}\Omega$ verringert, so beginnt sich seine Position zu ändern (drittes Bild in der Sequenz). Die Verschiebung des Clusters kann durch Vergrößerung des Tunnelwiderstands auf $5 \text{ G}\Omega$ wieder gestoppt werden (untere Bildhälfte des dritten Bildes). Unter diesen Abbildungsbedingungen behält der Cluster seine neue Position bei.

Die Abhängigkeit der Clusterstabilität vom Tunnelwiderstand läßt sich verstehen, wenn man davon ausgeht, daß sich mit kleiner werdendem Tunnelwiderstand der Tunnelabstand verringert und dadurch die Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Probe vergrößert. In dem oben gezeigten Beispiel bedeutet dies, daß im Bereich zwischen $0,25 \text{ G}\Omega$ und $0,1 \text{ G}\Omega$ die laterale Kraft zwischen Spitze und Cluster größer wird als zwischen diesem und dem Graphitsubstrat. Der Wert dieser Kraft läßt sich aus rastertunnelmikroskopischen Messungen nicht bestimmen.

Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen von Goldclustern auf Graphit haben gezeigt, daß eine stabile Abbildung erst im sogenannten non-contact-mode⁴² mit Auflagekräften unter 0,1 nN möglich wird [156]. Dies deckt sich auch mit den Erfahrungen von Murakami et al. [154], die Palladium Cluster auf HOPG nur mit im non-contact-mode arbeitenden AFM, nicht aber mit einem STM oder mit einem AFM im contact-mode abbilden konnten. Kombinierte STM/AFM Untersuchungen zeigten, daß bei typischen Tunnelbedingungen zwischen Tunnelspitze und Graphitoberfläche Kräfte von bis zu 1 µN wirken können [131]. Eine Verschiebung einzelner Cluster durch die Spitze ist deshalb nicht erstaunlich.

Für die gefundene Oberflächentopographie ergibt sich die Frage, inwieweit das Resultat von der Methode beeinflusst wird. Die Agglomerate setzen sich aus Clustern mit Durchmessern zwischen 8 und 20 nm zusammen. Da sich diese Cluster während der Abbildung nicht verändern, kann man davon ausgehen, daß ihre Form durch die Abscheidung bestimmt wurde. Das Vorliegen von Wachstumskeimen wurde schon wegen des Verlaufs des Stromtransienten vermutet. Da einzelne Platinatome wegen der schwachen Wechselwirkung zum Substrat energetisch ungünstig sind, bedarf es einer hohen Überspannung, um Nukleationskeime zu erzeugen. Während des weiteren Wachstums ist die Abscheidung von Platin an diesen Keimen energetisch günstiger als die Abscheidung auf dem Graphitsubstrat. Demzufolge wachsen die Keime nicht lagenweise, sondern besitzen eine ausgeprägte dreidimensionale Wachstumsmorphologie.

Unklar ist, ob die Cluster von selbst durch Oberflächendiffusion agglomerieren oder erst während der STM-Abbildung durch die Spitze zusammengeschoben werden. Die strukturelle Charakterisierung der Proben wurde deshalb mit einer zweiten Methode überprüft, die keine mechanischen Kräfte auf die Cluster ausübt. REM⁴³ Untersuchungen an diesen Proben zeigen, daß das Platin netzartig auf der Oberfläche angeordnet ist (siehe Bild 4.20). Die Netzstränge haben eine Breite von 50-150 nm und lassen Graphitstreifen mit einer Breite von 30-50 nm frei. Nur vereinzelt konnten isolierte Cluster mit einer Größe von 50-100 nm beobachtet werden. Eine feinere Strukturierung der Platinabscheidung konnte nicht aufgelöst werden.

⁴²Der sogenannte "non-contact-mode" ist wie der "contact-mode" eine Betriebsart des Rasterkraftmikroskops. Im "non-contact-mode" ist die Kraftwechselwirkung zur Sonde wesentlich kleiner als im "contact-mode". Für weitergehende Erklärungen sei auf die entsprechende AFM-Literatur verwiesen.

⁴³REM für Rasterelektronenmikroskopie, internationales Akronym SEM für Scanning Electron Microscopy

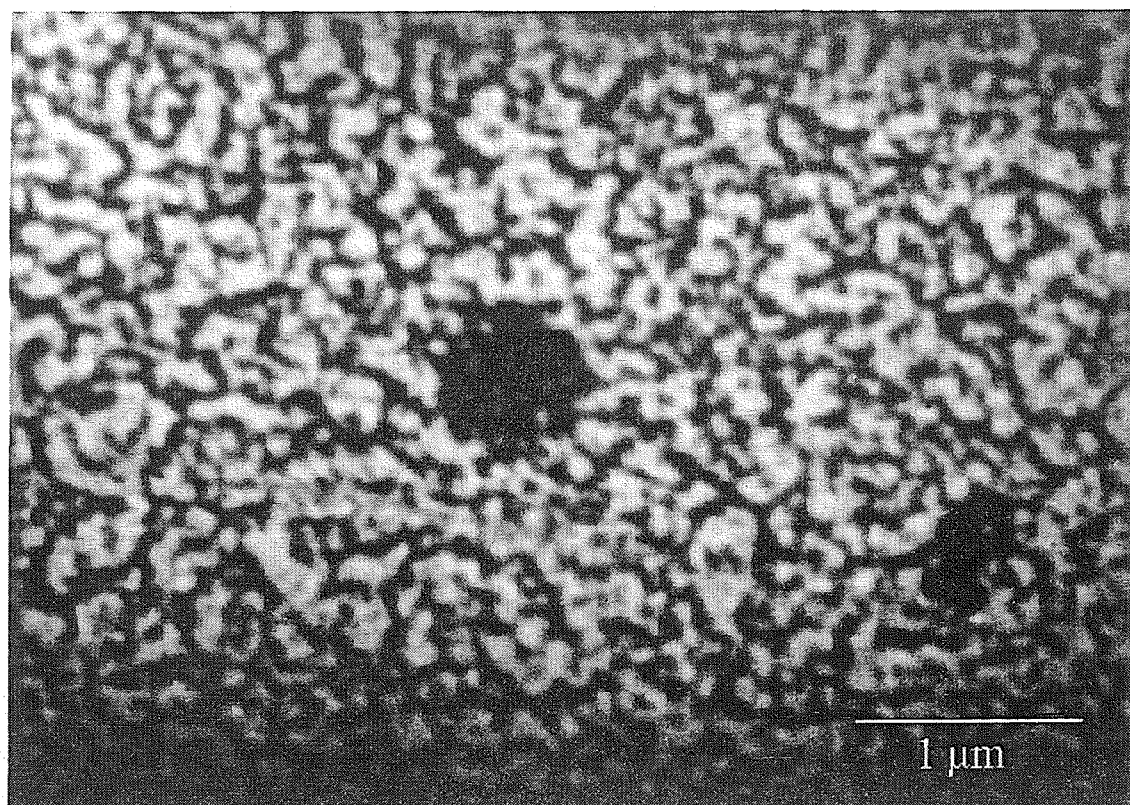


Abb. 4.20: Oberfläche, die durch Abscheidung von $4,8 \text{ mC/cm}^2$ Platin auf HOPG bei einem Potential von $0,3 \text{ V}$ aus $1 \text{ mM H}_2\text{PtCl}_6 / 10 \text{ mM HClO}_4$ präpariert wurde. Abbildung mit REM (Beschleunigungsspannung 20 kV).

Die mit dem REM gemessene Anordnung des Platins auf der Oberfläche stimmt gut mit den STM Ergebnissen überein (siehe Abbildung 4.17.b). Die Cluster, die mit dem STM als Unterstruktur der Agglomerate zu erkennen sind, ordnen sich also schon vor der STM Abbildung zu größeren Agglomeraten und netzartigen Strukturen an. Eine derartige Agglomeration ist nicht auf die elektrochemische Präparationsmethode beschränkt, sondern wurde für verschiedene Präparationsverfahren gefunden [145, 146, 157, 210].

Die Diffusion von Metallclustern auf dem Substrat wird bei der thermischen Alterung von Platinpartikeln auf Graphit als Alterungsmechanismus diskutiert (Smoluchowski Modell) [217]. Für die defektarme HOPG-Oberfläche könnte dieser Mechanismus auch bei Raumtemperatur eine wichtige Rolle spielen. So fand Murakami et al. [154] bei der Untersuchung von Palladiumclustern mit einem REM, daß die Cluster auf HOPG in Strängen angeordnet sind, während sie auf glasartigem Kohlenstoff nicht agglomerierten.

Für hohe Platinbelegungen bildet das Platin also eine netzartige Struktur, die mit dem STM stabil abgebildet werden kann. Für kleinere Platinbelegungen ist keine stabile Abbildung möglich, da die laterale Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Platinclustern größer ist als zwischen Platinclustern und Graphit. Auf Metallsubstraten ist hingegen die Kraftwechselwirkung zwischen Cluster und Substrat groß genug, um eine stabile Abbildung zu ermöglichen. Ein Grund für die leichte Verschiebbarkeit auf HOPG ist die laterale

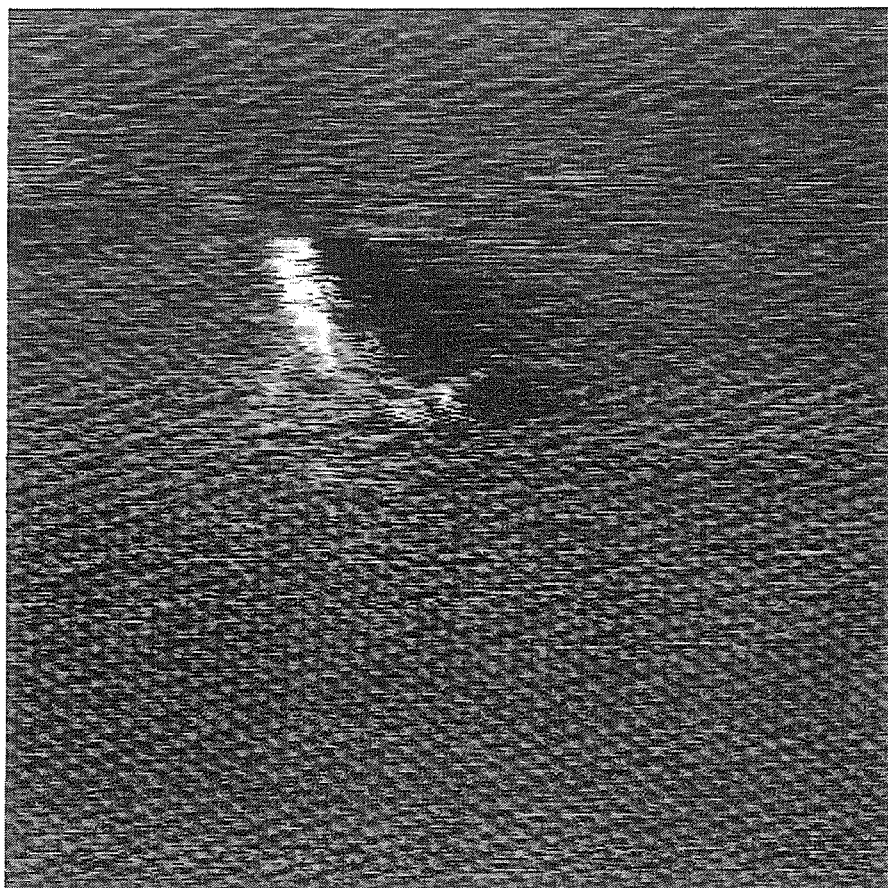


Abb. 4.21: Platin auf Graphit, das nach elektrochemischer Oxidation der Substratoberfläche abgeschieden wurde. Rasterweite 12,5 nm; $V_b = 0,1$ V; $I_t = 1,4$ nA; HPF. Oxidation 10 s bei 1,9 V, Abscheidung bei 0,3 V für 7 s.

Homogenität des Substrats. Eine Möglichkeit, die Haftung zu vergrößern, besteht darin, Defekte auf dem Substrat zu erzeugen, in denen sich die Cluster verankern können.

Ein einfacher Weg, Defekte in der Substratoberfläche zu erzeugen, ist die in Abschnitt 4.1.1 vorgestellte elektrochemische Oxidation des Graphits. Abbildung 4.21 zeigt eine Probe, die vor der Platinabscheidung für 10 s bei 1,9 V oxidiert wurde. Auf dem Graphitsubstrat, das mit atomarer Auflösung abgebildet werden konnte, ist ein Platincluster mit einer Größe von $2,3 \times 3,3$ nm zu erkennen. Er konnte wiederholt abgebildet werden, ohne daß sich seine Form oder Position änderte.

Aus den im Abschnitt 4.1.1 angestellten Untersuchungen ist bekannt, daß die Oxidationsstromdichte bei 1,9 V etwa $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ beträgt. Ferner wurde beobachtet, daß sich innerhalb der ersten Sekunden monoatomar tiefe Oxidationskeime bilden, die sich dann in der Folge lateral ausbreiten. Vermutlich wurde der Platincluster in eines dieser Oxidationslöcher abgeschieden. Die veränderte Bindungsenergie zur Graphitstufe hin stabilisiert den Cluster gegenüber lateral wirkenden Kräften, da eine Verschiebung nun mit einer Veränderung der Bindungsenergie verbunden wäre.

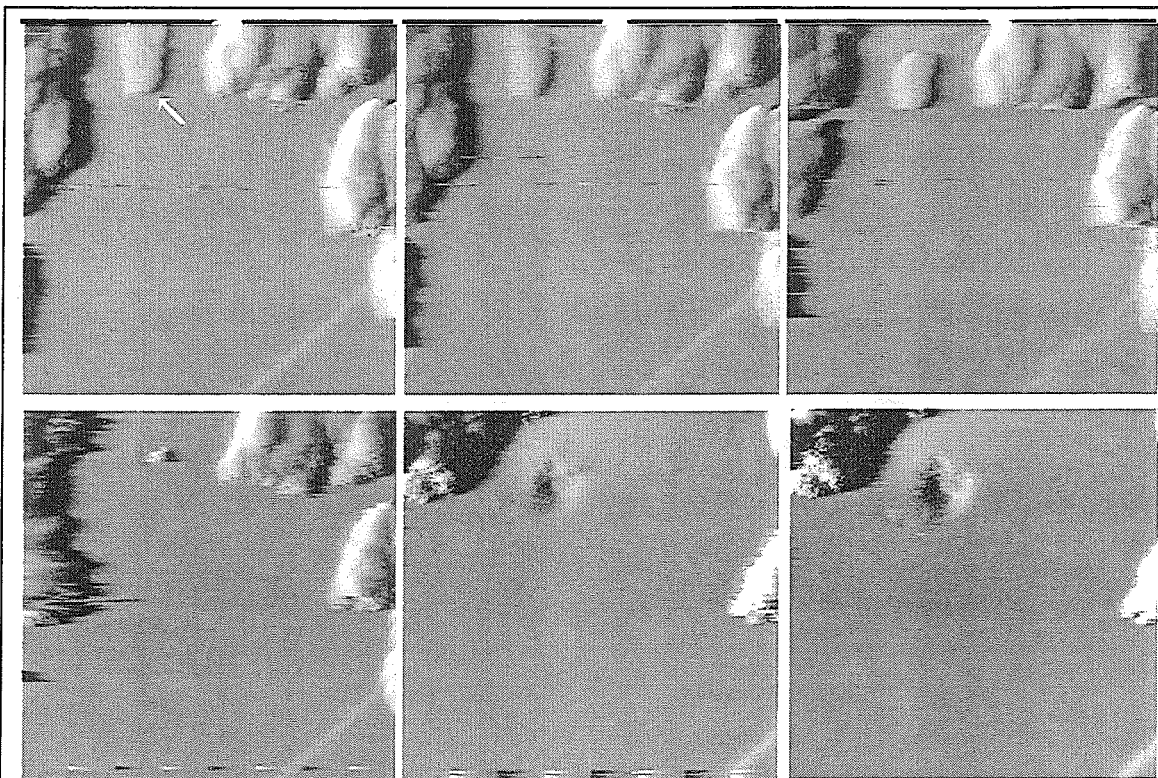


Abb. 4.22: Auflösung von Platin auf Graphit. Aufnahme in 10 mM HClO_4 / 0,1 M NaClO_4 ; Rasterweite 255 nm; HPF; 1. Bild: $U = 1,5$ V, 2.-4. Bild: $U = 1,6$ V, 5+6. Bild: $U = 1,7$ V.

Um die Vermutung über die Verankerung des Platins in Oxidationslöchern zu überprüfen, wurde an einer ähnlich präparierten Probe versucht, das Platin elektrochemisch aufzulösen. Abbildung 4.22 zeigt eine Sequenz von Bildern, die die Auflösung eines Platinkeims dokumentiert. Die Abbildung erfolgte in 10 mM HClO_4 / 0,1 M NaClO_4 ; die Bildgröße beträgt 255 nm. Das erste Bild wurde bei einem Probenpotential von 1,5 V aufgenommen, für die Bilder 2-4 betrug es 1,6 V und für die letzten beiden Bilder 1,7 V. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Bildern betrug etwa 4 Minuten. Zwischen dem vierten und fünften Bild vergingen etwa 15 Minuten.

In der Sequenz läßt sich in der linken oberen Ecke die Auflösung eines Platinclusters verfolgen. In den ersten drei Bildern schrumpft der Cluster von einer Größe von mehr als 50x35 nm auf eine Größe von 40x35 nm. Im vierten Bild besitzt der Cluster nur noch einen Durchmesser von etwa 15 nm. Andeutungsweise läßt sich in unmittelbarer Umgebung des Clusters ein Loch mit einem Durchmesser von etwa 20 nm im Substrat zu erkennen. Im folgenden Bild ist der Cluster vollständig verschwunden. Das Loch ist deutlicher zu erkennen und besitzt nun einen Durchmesser von 35 nm. Es breitet sich weiter lateral aus und hat im nächsten Bild einen Durchmesser von etwa 45 nm. Die Größe der anderen Platinabscheidungen im Bildausschnitt nimmt während der Sequenz nur geringfügig ab. Zwischen dem vierten und fünften Bild wurde ein Bild mit einer größeren Rasterweite

aufgenommen, bei dem sich die Keime verschoben. Die Identifikation der Probenstelle ist über die Graphitstufe in der rechten unteren Bildecke möglich.

Die Sequenz zeigt, daß an der Stelle, an der sich der Platinkeim aufgelöst hat, ein Graphit-oxidationsloch entsteht. Da das Substrat vorher kurz oxidiert worden ist, liegt die Vermutung nahe, daß der Keim direkt im Graphitdefekt abgeschieden worden ist oder sich zumindest dort stabilisiert hat. Alternativ bleibt jedoch die Möglichkeit, daß sich das Oxidationsloch durch die Anwesenheit des Clusters gebildet hat. So ist vorstellbar, daß Sauerstoff, der bei diesem Potential an Platin gebildet wird, auf das Graphitsubstrat diffundiert und dort die Oxidation beschleunigt. Eine solcher durch Platin katalysierter Prozeß wurde bei der thermischen Oxidation von Graphit beobachtet [144, 218]. Folgt man dieser Erklärung, so sollten sich in der Nähe aller Platinabscheidungen Oxidationslöcher im Graphit bilden. Eine durch Platin katalysierte elektrochemische Oxidation wurde im Potentialbereich bis 1,7 V jedoch nicht beobachtet.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, daß zwischen der Tunnelspitze und der Probenoberfläche eine Kraft wirkt, die ausreicht, um Platincluster auf Graphit zu verschieben. Erst nach einer großflächigen Agglomeration ist das Platin auf dem defektfreien Graphitsubstrat abbildbar. Der Prozeß der Agglomeration kann wegen des Spitzeneinflusses nicht mit dem STM verfolgt werden. Eine Stabilisierung der Keime ist erst durch die Erzeugung von Defekten im Substrat möglich, an denen sich die Cluster stabilisieren.

Für die Untersuchung des Einflusses der Morphologie von Clustern auf ihre elektrochemischen Eigenschaften ist es wünschenswert, die Veränderung der Struktur durch den Abbildungsprozeß zu vermeiden. Im folgenden Abschnitt werden deshalb die elektrochemischen Eigenschaften von Metallcluster untersucht, für die in separaten Experimenten eine enge Größenverteilung festgestellt worden ist. Im Abschnitt 4.4 wird dann eine neue Methode vorgestellt, die die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe ausnutzt, um gezielt Platincluster auf Graphit zu erzeugen.

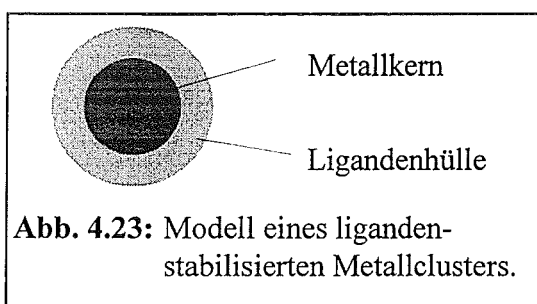
4.3. Metallkolloide

Die im letzten Abschnitt beschriebene elektrochemische Metallabscheidung ist eine Möglichkeit, um Metallpartikel auf ein Substratmaterial aufzubringen. Wie die STM-Aufnahmen belegen, ist die Struktur der Metallpartikel auf Grund des Abscheidungsprozesses und der anschließenden Clusteragglomeration sehr inhomogen.

Bei der Untersuchung von heterogenen Reaktionen wird oft die Frage nach dem Einfluß der Oberflächenstruktur auf ihre Reaktivität gestellt. Für den Fall von Katalysatorpartikeln auf einem inertem Trägermaterial läßt sich dies als Frage nach der Abhängigkeit der Reaktivität vom Clusterdurchmesser konkretisieren (sogenannter "Particle Size Effect"). Von der Grundlagenseite ist in dieser Fragestellung der Übergang von atomaren Eigenschaften zu Festkörpereigenschaften enthalten. Von der Anwendungsseite her bedeutet dies die Frage nach der optimalen Reaktionsausbeute bei minimalem Katalysatorkosten.

Zur Untersuchung dieser Fragestellung ist es wünschenswert, Cluster mit einer möglichst engen Größenverteilung zur Verfügung zu haben. Die elektrochemische Metallabscheidung scheint hierfür nur bedingt geeignet zu sein. Alternativ zur Abscheidung an Elektrodenoberflächen können Metallpartikel auch zunächst in Lösung erzeugt und dann auf das gewünschte Substrat aufgebracht werden. Die Reduktion der Metallionen erfolgt entweder chemisch oder elektrochemisch. Am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung ist in den letzten Jahren ein Verfahren entwickelt worden, das es erlaubt, durch elektrochemische Reduktion Metallcluster mit einer engen Größenverteilung herzustellen. Bei dem Verfahren werden die Cluster mit einer Ligandenhülle aus organischen Molekülen umgeben, die eine Agglomeration der Partikel verhindert. Die Gesamtheit aus Metallkern

und Ligandenhülle wird im folgenden als Kolloid bezeichnet (siehe Abbildung 4.23).



Werden derartige Kolloide auf ein elektrisch leitfähiges Trägermaterial aufgebracht, so erhält man Modellelektroden, an denen sich sehr gut der Einfluß von strukturellen Merkmalen auf die elektrochemischen Eigenschaften der Elektroden studieren lassen.

Der folgende Abschnitt beschäftigt sich mit dieser Fragestellung; er ist in zwei Teile untergliedert. Im ersten Teil werden zunächst die strukturellen Parameter des Systems systematisch variiert und die Auswirkung dieser Variationen auf verschiedene elektrochemische Eigenschaften festgestellt. Im zweiten Teil werden die Modellelektroden mit dem Rastertunnelmikroskop untersucht, um eine Vorstellung von der Topographie der adsorbierten Kolloide zu erhalten.

4.3.1. Elektrochemische Charakterisierung von Metallkolloiden

Parameter, welche die Struktur der Edelmetallkolloide beschreiben, sind der Kolloiddurchmesser und die Art des verwendeten Liganden. Außerdem können die elektrochemischen Eigenschaften der Kolloide durch eine Substrat-Kolloid-Wechselwirkung beeinflusst werden. Um festzustellen, inwieweit die Korrelation zwischen Kolloidstruktur und elektrochemischer Eigenschaft elementspezifisch ist, erscheint ein Vergleich zwischen zwei ähnlichen Metallen interessant.

Im folgenden werden Meßergebnisse von Modellelektroden, die sich nur durch jeweils einen der oben genannten Parameter voneinander unterscheiden, miteinander verglichen. Durch dieses Vorgehen lassen sich die Einflüsse der verschiedenen strukturellen Merkmale voneinander separieren.

Im Hinblick auf die Bedeutung in der Elektrochemie wurde Platin beziehungsweise Palladium als Metall eingesetzt. Als Substratmaterial fanden hoch orientiertes pyrolytisches Graphit (HOPG) und Goldfilme Verwendung.

Die elektrochemische Charakterisierung der Kolloide erfolgte durch zyklische Voltametrie in 0,1 M wäßriger Perchlorsäurelösung. Außerdem wurde die Elektrooxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid untersucht. Ein weiterer wichtiger Aspekt bei Edelmetallkolloiden ist die Stabilität der elektrochemischen Eigenschaften gegenüber wiederholten Potentialänderungen. Die Charakterisierung erfolgte deshalb als Funktion der Anzahl der Potentialdurchläufe.

Untersuchung an Platin Clustern auf HOPG

Als Referenzpunkt für die Parametervariation werden Platinkolloide mit einem Durchmesser von 2,3 nm elektrochemisch charakterisiert. Die Stabilisatorhülle besteht aus Tetrabutylammoniumacetat ($(C_4H_9)_4N CH_3COO$).

Der Verlauf der zyklischen Voltamogramme ändert sich innerhalb der ersten Potentialdurchläufe. Dieses Verhalten wird im folgenden als Alterung bezeichnet.

Abbildung 4.24 zeigt das stationäre zyklische Voltamogramm einer Probe, die durch 130 Potentialdurchläufe elektrochemisch gealtert worden ist. Das zyklische Voltamogramm unterscheidet sich deutlich von dem der reinen Basalfläche des Graphits (Abbildung 4.4). Im Vergleich mit dem Voltamogramm einer Platinoberfläche (Abbildung 4.11) zeigen sich einige Gemeinsamkeiten.

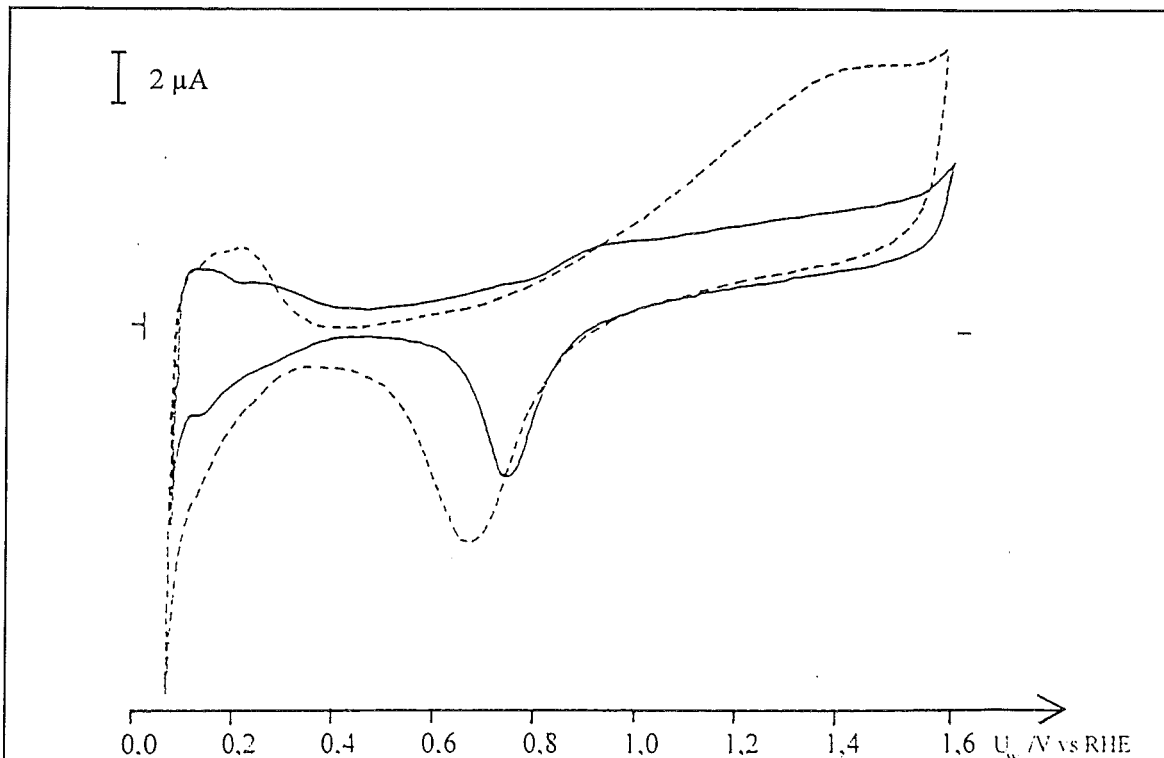


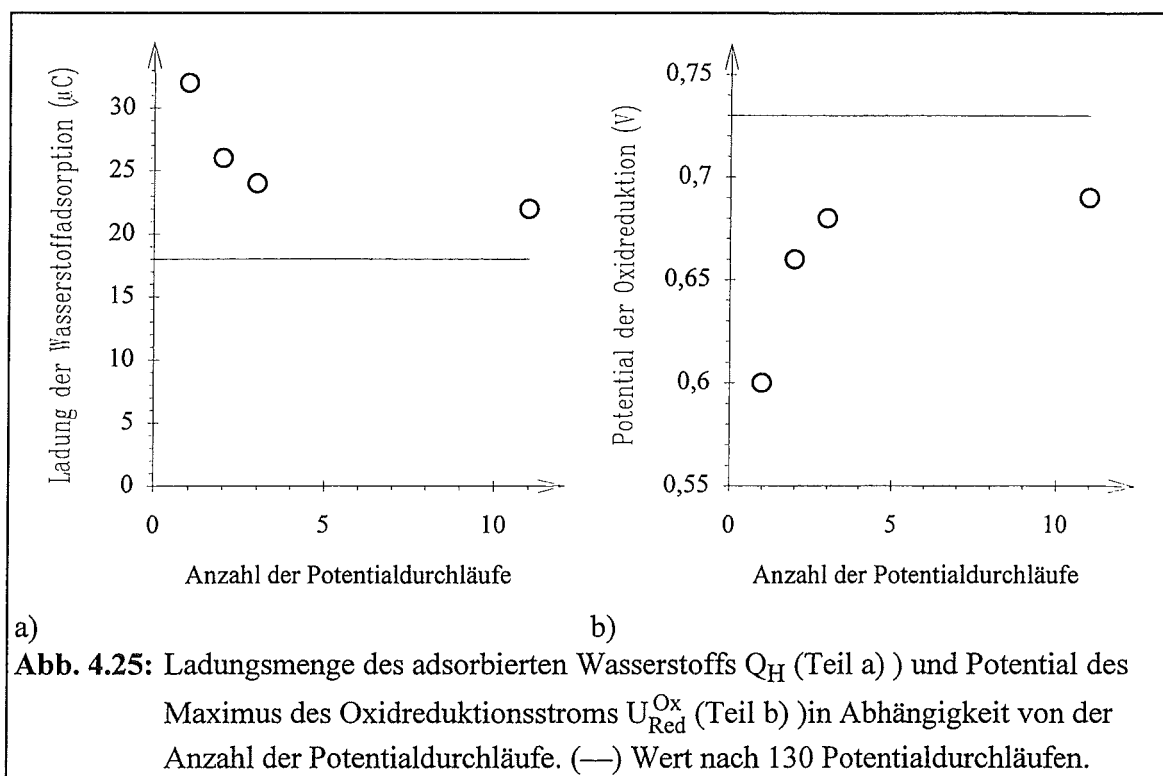
Abb. 4.24: Zyklisches Voltamogramm von ligandenstabilisierten Platinkolloiden ($d_{\text{TEM}} = 2,3 \text{ nm}$) auf HOPG; $dU/dt = 20 \text{ mV/s}$; (---) nach 2 und (—) nach 130 Potentialdurchläufen.

Im Bereich zwischen $0,06 \text{ V}$ und $0,4 \text{ V}$ tritt für beide Richtungen der Potentialänderung ein Strom auf, der in Analogie mit den Ergebnissen an Platinoberflächen mit der Wasserstoffadsorption und Desorption assoziiert wird. Im kathodischen Teil des Wasserstoffbereichs steigt der Strom ab einem Potential von $0,11 \text{ V}$ zu kleiner werdenden Potentialen hin stark an. Dieser Anstieg ist mit der Entwicklung von Wasserstoff verbunden. Im Vergleich zum zyklischen Voltamogramm des Platins ist der Wasserstoffbereich schmäler und weniger strukturiert.

Für Potentiale positiv vom Wasserstoffbereich schließt sich ein Bereich an, in dem nur geringe Ströme auftreten. In diesem Potentialbereich wird in Analogie zum Platin der Strom durch die Umladung der Doppelschicht bestimmt.

Ab einem Potential von etwa $0,75 \text{ V}$ steigt der anodische Strom bis etwa $0,9 \text{ V}$ an und nimmt dann mit geringerer Steigung bis $1,55 \text{ V}$ weiter zu. Dieser Stromfluß wird der Ausbildung einer Sauerstoffchemisorptionsschicht zugeordnet. Die Reduktion dieser Chemisorptionsschicht ist im Potentialrücklauf mit einem Strommaximum bei $U_{\text{Red}}^{\text{Ox}} = 0,73 \text{ V}$ verbunden. Ein um etwa 40 mV höherer Wert wurde am polykristallinen Platinblech beobachtet.

Die Stabilität der Kolloide läßt sich durch den Vergleich zweier Voltamogramme untersuchen, die nach unterschiedlich vielen Potentialdurchläufen an der gleichen Probe



aufgenommen worden sind. In Abbildung 4.24 sind die Voltamogramme gegenübergestellt, die nach zwei und nach 130 Potentialdurchläufen aufgezeichnet worden sind.

Der Wasserstoffbereich ist nach zwei Potentialdurchläufen schmaler und weniger strukturiert als nach 130 Potentialdurchläufen. Die mit der Wasserstoffadsorption verbundene Ladung Q_H beträgt nach zwei Potentialdurchläufen $26 \mu C$ im Vergleich zu $18 \mu C$ nach 130 Durchläufen. Mit der in Abschnitt 3.3.1 beschriebenen Umrechnung entspricht dies einer Abnahme der freien Platinoberfläche von $0,12 \text{ cm}^2$ auf $0,09 \text{ cm}^2$, also um etwa 25 %.

Bei positiveren Potentialen fließt ab $0,9 \text{ V}$ in Richtung steigender Potentiale ein deutlich größerer anodischer Strom als bei der gealterten Probe. Das mit der Oxidreduktion korrelierte kathodische Strommaximum ist ebenfalls größer und mit einer Potentiallage bei $U_{Red}^{Ox} = 0,66 \text{ V}$ um 70 mV weiter zu negativen Potentialen verschoben als bei der gealterten Probe.

Zur Beschreibung der Alterung erscheint es sinnvoll, sich auf einige Aspekte der zyklischen Voltamogramme zu beschränken. In Abbildung 4.25 ist die Ladung der Wasserstoffadsorption (Q_H) und die Lage des Strommaximums der Oxidreduktion (U_{Red}^{Ox}) in Abhängigkeit von der Anzahl der Potentialdurchläufe aufgetragen.

Die Ladung der Wasserstoffadsorption Q_H (Diagramm 4.25.a) nimmt kontinuierlich ab und nähert sich asymptotisch einem Grenzwert, der in diesem Fall etwa 55 % des Anfangswerts beträgt. Die Potentiallage der Oxidreduktion (Diagramm 4.25.b) verschiebt sich in Richtung positiver Werte und erreicht nach 130 Potentialdurchläufen einen Endwert, der

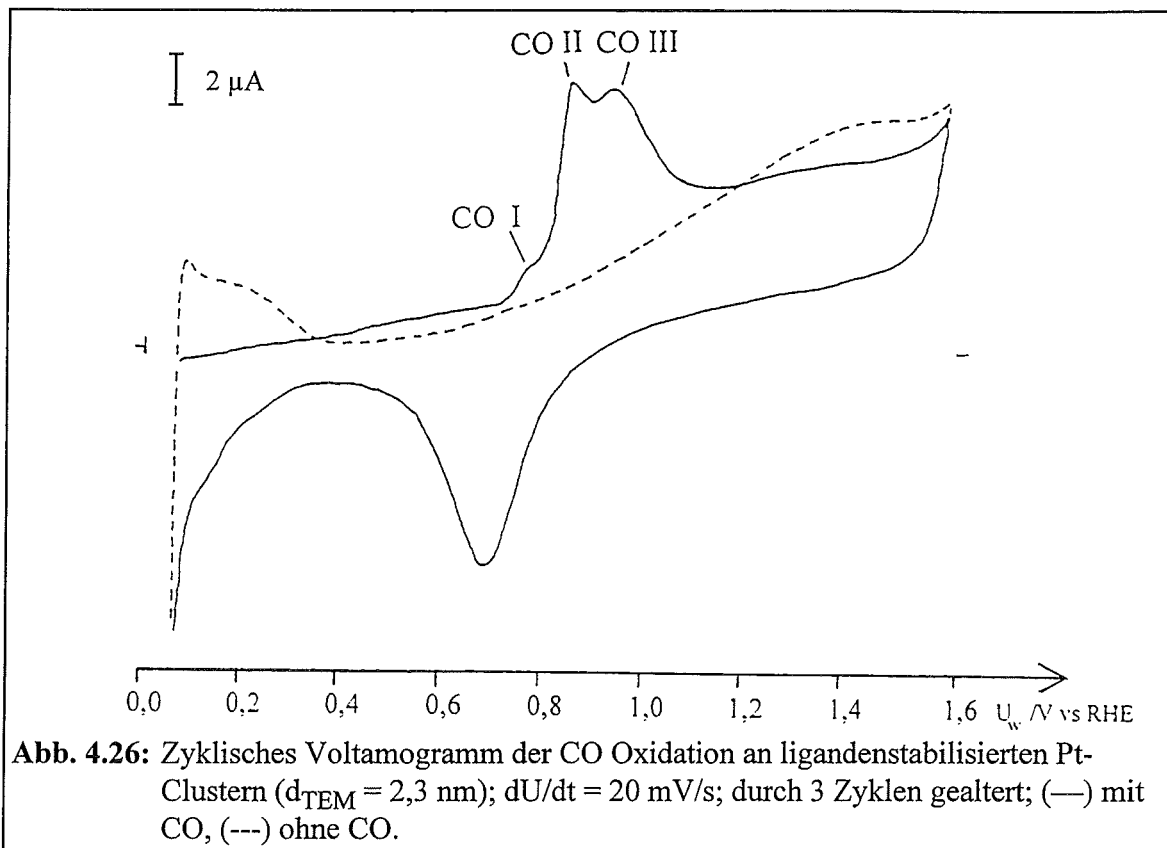
um etwa 40 mV niedriger als das entsprechende Potential an einer polykristallinen Platinelektrode ist.

Folgt man der üblich gewählten Relation zwischen Ladungsmenge im Wasserstoffbereich und Zahl der freien Oberflächenatome, so bedeutet die Abnahme der Ladungsmenge eine Verringerung der Oberfläche. Die Oberfläche läßt sich auch mit der Ladung, die bei der Oxidreduktion (Q_{Red}) fließt, korrelieren. Diese Ladung erwies sich bei der Auswertung als proportional zur Ladung der Wasserstoffadsorption (Q_{H}) und nahm in der gleichen Weise mit zunehmender Zahl der Potentialdurchläufe ab. Die Oxidreduktionsladung ist um etwa das 2,5-fache größer als die Ladung der Wasserstoffadsorption (Q_{H}). Untersuchungen an polykristallinem Platin haben gezeigt, daß dieses Verhältnis stark von der Wahl des positiven Umkehrpotentials und der Potentialvorschubgeschwindigkeit abhängt [199]. Werte, die größer als zwei sind, zeigen, daß es sich nicht um eine reine Sauerstoffadsorption handelt, sondern, daß sich mit der Zeit ein Platinoxidfilm bildet. Der hier gefundene Wert von 2,5 stimmt gut mit den Werten aus der Literatur überein. Dies bedeutet, daß an Pt-Clustern eine ähnliche Ladung zur Bildung einer dünnen Oxidschicht fließt wie an einer polykristallinen Elektrode.

Die Ladung, die im Potentialbereich der Oxidbildung fließt, nimmt im Verlauf der Alterung wesentlich stärker ab als die Ladung der Oxidreduktion. Nach 130 Potentialdurchläufen erreichen beide aber etwa den gleichen Wert. Dieser Trend läßt sich durch eine irreversible Oxidation von organischen Verunreinigungen während der ersten Potentialdurchläufe erklären.

Es bleibt festzuhalten, daß die Abnahme der Ladung im Wasserstoffbereich (Q_{H}) im Einklang mit der Abnahme der Ladung der Oxidreduktion (Q_{Red}) steht und auf eine Verringerung der Platinoberfläche hinweist.

Die Verschiebung des Potentials der Oxidreduktion weist ebenfalls auf eine strukturelle Veränderung der Kolloide hin. Eine genauere Diskussion dieser strukturellen Änderungen erfolgt am Ende des Abschnitts. Im Abschnitt 4.3.2 wird die Alterung mit in-situ Rastertunnelmikroskopie untersucht.



Die Kolloide wurden auch an Hand der Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid charakterisiert. Das zyklische Voltammogramm für den ersten Potentialdurchlauf nach der Adsorption von Kohlenmonoxid ist in Abbildung 4.26 dargestellt.

Ähnlich wie beim entsprechenden Experiment an einer polykristallinen Platinelektrode fehlt im positiven Potentialhinlauf der mit der Wasserstoffdesorption verbundene Strom. Der Wasserstoff wird durch die Adsorption des Kohlenmonoxids von der Oberfläche verdrängt. Das Fehlen des Wasserstoffdesorptionsstroms zeigt deshalb eine quantitative Substitution des adsorbierten Wasserstoffs durch Kohlenmonoxid an.

Der Stromfluß der CO-Oxidation beginnt bei etwa 0,7 V und ist im Vergleich zur polykristallinen Platinoberfläche bezüglich des Potentials verbreitert und stärker strukturiert. Insgesamt lassen sich drei Strukturmerkmale erkennen. Zwei Strommaxima bei 0,84 V und 0,93 V und eine Schulter am ersten Strommaximum bei 0,74 V. Da sich im Verlauf der Alterung die relative Größe dieser Stromstrukturmerkmale ändert, werden sie alle im weiteren als Peaks bezeichnet und in Richtung größer werdender Potentiale mit CO I, CO II und CO III durchnummeriert. Die drei Peaks treten nur nach vorheriger Adsorption von Kohlenmonoxid auf. So wurden in einem Vergleichsexperiment, bei dem die Elektrode für 20 Minuten in einem CO-freien Elektrolyten auf einem Potential von 0,1 V gehalten wurde, keine derartigen Maxima beobachtet.

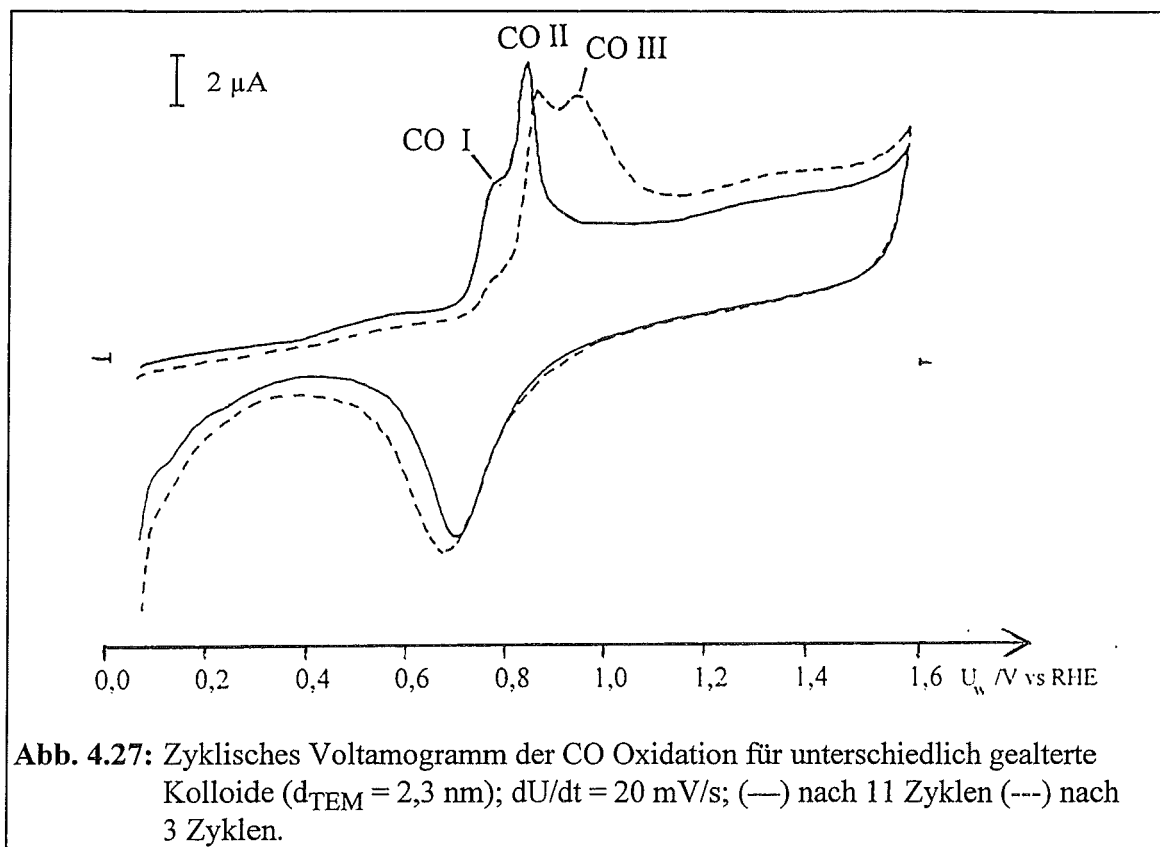


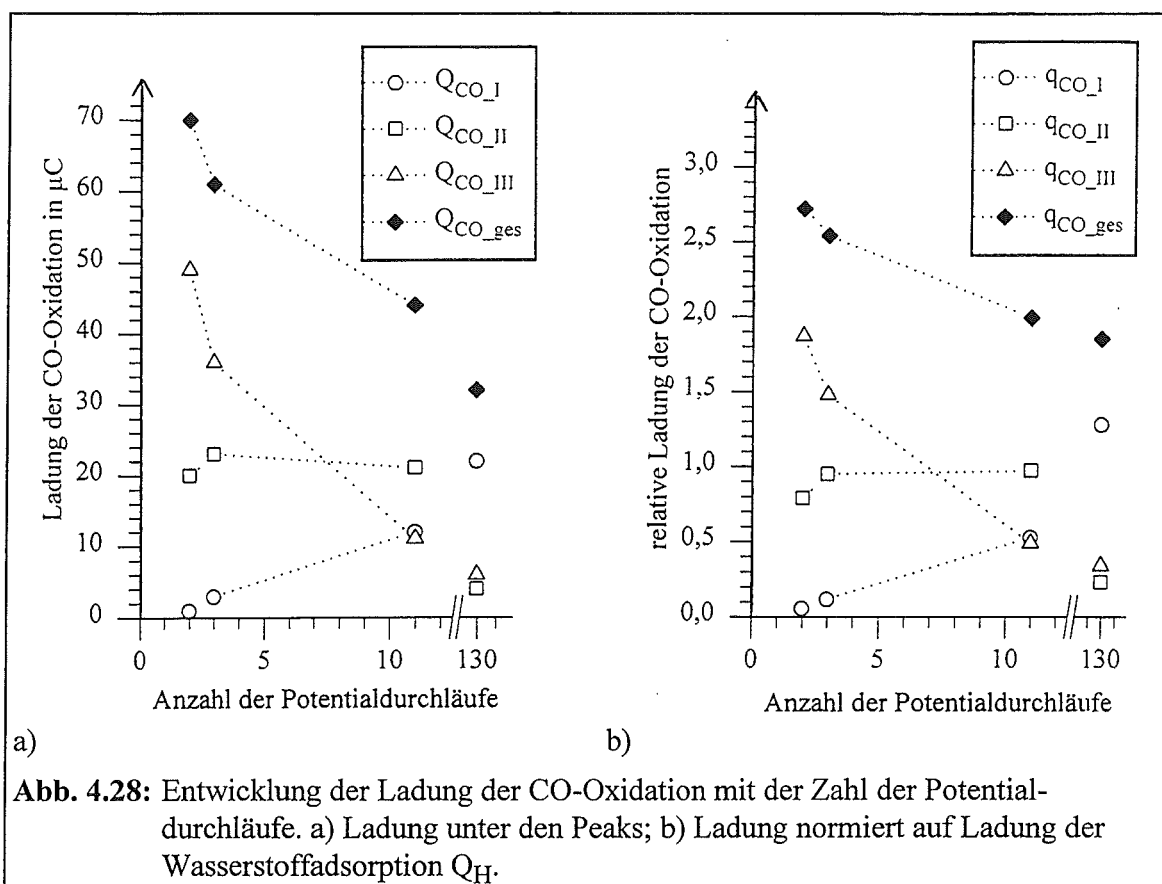
Abb. 4.27: Zyklisches Voltammogramm der CO Oxidation für unterschiedlich gealterte Kolloide ($d_{\text{TEM}} = 2,3 \text{ nm}$); $dU/dt = 20 \text{ mV/s}$; (—) nach 11 Zyklen (---) nach 3 Zyklen.

Die Veränderung des zyklischen Voltammograms durch die CO-Adsorption ist auf den ersten Potentialhinlauf beschränkt. Offensichtlich wird das Kohlenmonoxid während des ersten Potentialhinlaufs vollständig oxidiert.

Die Ladungsmenge unter den einzelnen Peaks ($Q_{\text{CO I}}$, $Q_{\text{CO II}}$ und $Q_{\text{CO III}}$) verändert sich mit der Zahl der vor der Adsorption durchlaufenen Potentialzyklen. In Abbildung 4.27 sind die Voltammogramme einer durch 3 Zyklen und einer durch 11 Zyklen gealterten Probe gegenübergestellt. Die Ladung $Q_{\text{CO I}}$ und $Q_{\text{CO II}}$ nimmt zu und $Q_{\text{CO III}}$ nimmt soweit ab, daß dieser Peak nur noch als Schulter am mittleren Maximum zu erkennen ist. Die gesamte mit der CO-Oxidation verbundene Ladung nimmt etwas ab. Im Diagramm 4.28.a ist diese Entwicklung aufgetragen. Die Vermutung liegt nahe, daß die Verringerung der Ladung der CO-Oxidation durch die Abnahme der freien Platinoberfläche verursacht wird.

Um ein Maß für die an jedem freien Platinoxidatom umgesetzte Ladung bei der CO-Oxidation zu erhalten, werden die Ladungen der CO-Oxidation durch die Ladung der Wasserstoffadsorption dividiert. Diese Auftragung wurde im Diagramm 4.28.b vorgenommen. Die so erhaltenen relativen Ladungen der CO-Oxidation werden im folgenden mit $q_{\text{CO I}}$ bis $q_{\text{CO ges}}$ bezeichnet. Auch diese Größen folgen dem Trend, daß alle bis auf die relative Ladung $q_{\text{CO I}}$ im Laufe der Alterung abnehmen.

Die Potentiallagen der mit der CO-Oxidation verbundenen Strommaxima verändern sich im Laufe der Alterung nur geringfügig. Da sich die Strommaxima überlagern, kann diese Veränderung durch die Änderung der relativen Größe der Maxima bewirkt werden. So



wird das Potential des Maximums CO I im Laufe der Alterung um etwa 20 mV verringert. Gleichzeitig nimmt das Verhältnis von Q_{CO_I} zu $Q_{\text{CO}_{II}}$ um etwa den Faktor 40 zu. Auf Grund der gegenseitigen Überlagerung der Strommaxima kann die Änderung dieses Verhältnisses die Verschiebung des Maximums CO I bewirken.

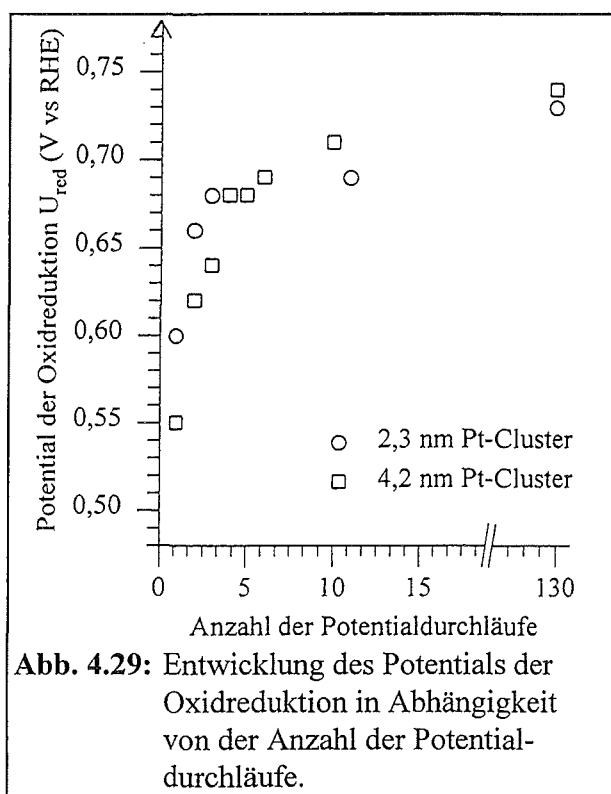
Zur Entwicklung eines Modells, welches die verschiedenen Strommaxima interpretiert, ist es notwendig, die strukturellen Eigenschaften der Kolloide zu variieren. Im folgenden wird deshalb zunächst die Kolloidgröße verändert und anschließend der Einfluß der Ligandenhülle und des Substrats auf die CO-Oxidation untersucht.

Variation der Kolloidgröße

Der Einfluß der Kolloidgröße auf die elektrochemischen Eigenschaften der Elektroden wurde durch den Vergleich mit Messungen an 4,2 nm großen ligandenstabilisierten Platinpartikeln studiert. Die Stabilisatorhülle (Tetrabutylammoniumacetat $(C_4H_9)_4NOAc$) und das Substrat (Graphit) blieben unverändert.

Die zyklischen Voltamogramme unterscheiden sich qualitativ nicht voneinander. Insbesondere folgt die Entwicklung des Oxidreduktionspotentials mit zunehmender Alterung dem gleichen Trend. Diese Entwicklung ist im Diagramm 4.29 dargestellt. Für beide Kolloidgrößen steigt das Potential innerhalb der ersten fünf Potentialdurchläufe zunächst auf etwa 0,68 V an und nähert sich dann asymptotisch einem Wert von 0,73 V bzw. 0,74 V. Dieser Wert ist nach 130 Potentialdurchläufen erreicht und ist 30-40 mV kleiner als der Wert, der sich für ein polykristallines Platinsubstrat ergibt.

Auch die Ergebnisse zur CO-Oxidation lassen keinen wesentlichen Unterschied zwischen beiden Kolloidgrößen erkennen. Bei den 4,2 nm großen Kolloiden treten wieder im ersten Potentialhinlauf drei Strompeaks bei 0,74 V, 0,84 V und 0,93 V auf, die sehr gut mit den für die kleineren Kolloiden bestimmten Werten übereinstimmen.



Die relative Ladungen der drei Strommaxima folgen im Laufe der Alterung ebenfalls dem gleichen Trend, der bei den kleineren Kolloiden beobachtet wurde. Insbesondere die asymptotischen Werte, die nach 130 Potentialdurchläufen bestimmt worden sind ($q_{CO\ I} = 1,25$; $q_{CO\ II} = 0,25$ und $q_{CO\ III} = 0,38$ bei 4,2 nm Kolloiden bzw. $q_{CO\ I} = 1,28$; $q_{CO\ II} = 0,23$ und $q_{CO\ III} = 0,34$ bei 2,3 nm Kolloiden), stimmen sehr gut überein.

Der Vergleich zwischen beiden Kolloidgrößen zeigt also, daß die untersuchten elektrochemischen Eigenschaften im wesentlichen nicht von den Kolloiddurchmessern abhängig sind.

Einfluß der Liganden

Die Kolloide sind von einer Ligandenhülle umgeben, die ihre Agglomeration verhindert. Im folgenden wird der Einfluß dieser Liganden auf die elektrochemischen Eigenschaften der Kolloide untersucht.

Zur Untersuchung dieses Aspekts stehen zwei Variationsmöglichkeiten zur Verfügung. Zum einen können die Liganden zum Beispiel hinsichtlich ihrer Kettenlänge modifiziert werden und zum anderen können Oberflächen mit und ohne Liganden miteinander verglichen werden. Bei der zweiten Möglichkeit kann der Vergleich jedoch nicht an nanodispersen Kolloiden erfolgen, da diese ohne die Ligandenhülle schnell agglomerieren würden. Der Vergleich wurde deshalb an einer polykristallinen Platinoberfläche durchgeführt.

Zunächst wurden 4,2 nm große Platinkolloide miteinander verglichen, die mit unterschiedlichen Liganden (Tetraoctylammoniumbromid $((C_8H_{17})_4NBr)$ und Tetrabutylammoniumacetat $((C_4H_9)_4NOAc)$) stabilisiert worden sind. Die Liganden unterscheiden sich also im wesentlichen durch die Länge der Alkylketten voneinander. In den zyklischen Voltamogrammen zeigten sich keine signifikanten Unterschiede. Eine Verdopplung der Alkylkette von 4 auf 8 Kohlenstoffatome hat also keinen Einfluß auf die untersuchten elektrochemischen Eigenschaften.

Bei der zweiten Variationsmöglichkeit wurde eine Platinelektrode in eine Lösung aus Tetraoctylammoniumbromid $((C_8H_{17})_4NBr)$ in Tetrahydrofuran (THF) getaucht und anschließend elektrochemisch charakterisiert.

Abbildung 4.30 zeigt das erste zyklische Voltamogramm der Platinelektrode nach Aufbringen der Liganden. Im Vergleich zur unbenetzten Platinoberfläche ist der Wasserstoffbereich schmaler und es fließen geringere Ströme. Getrennte Strommaxima sind nicht zu erkennen. Die Gesamtladung Q_H nimmt innerhalb der ersten 10 Potentialdurchläufe um etwa 30 % auf 34 μC zu (siehe Diagramm 4.32.a). Dieser Wert entspricht in etwa dem Wert der reinen Platinelektrode ohne Liganden.

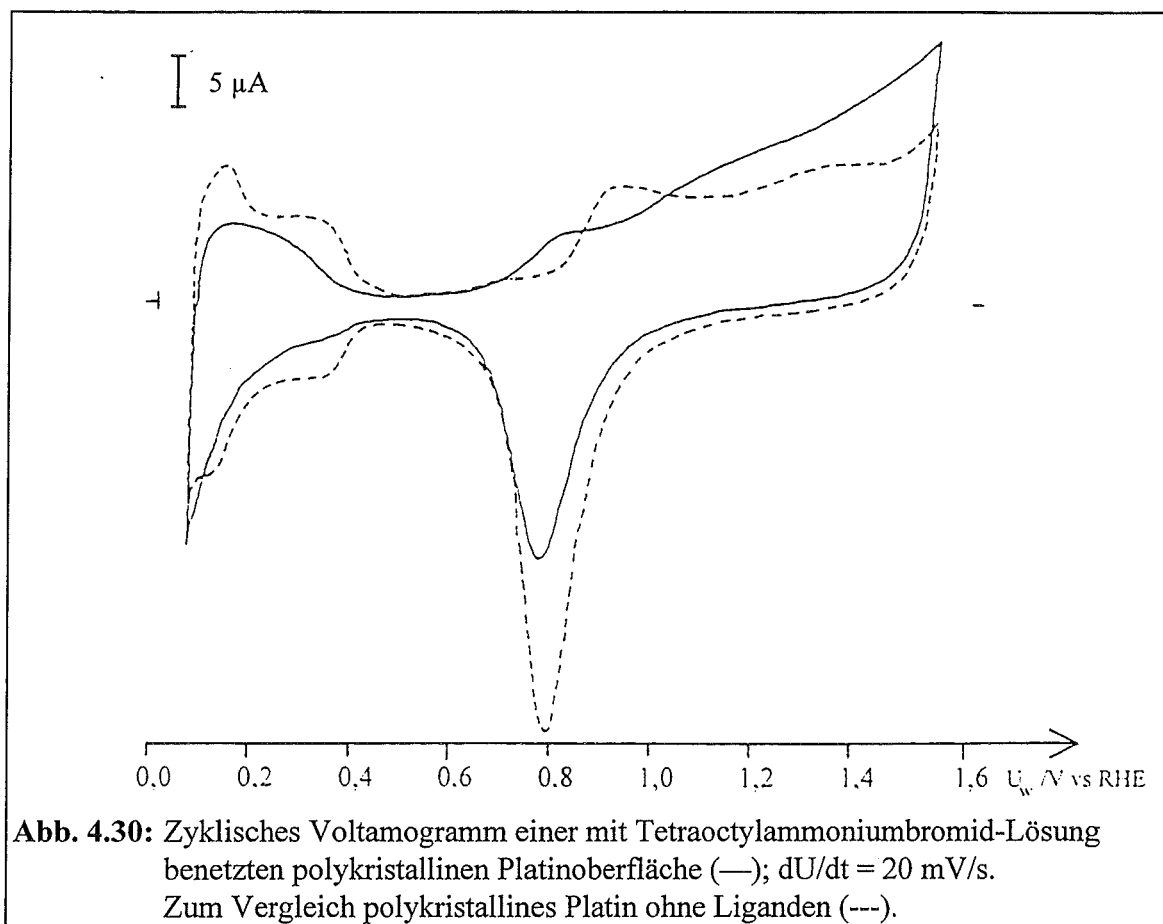
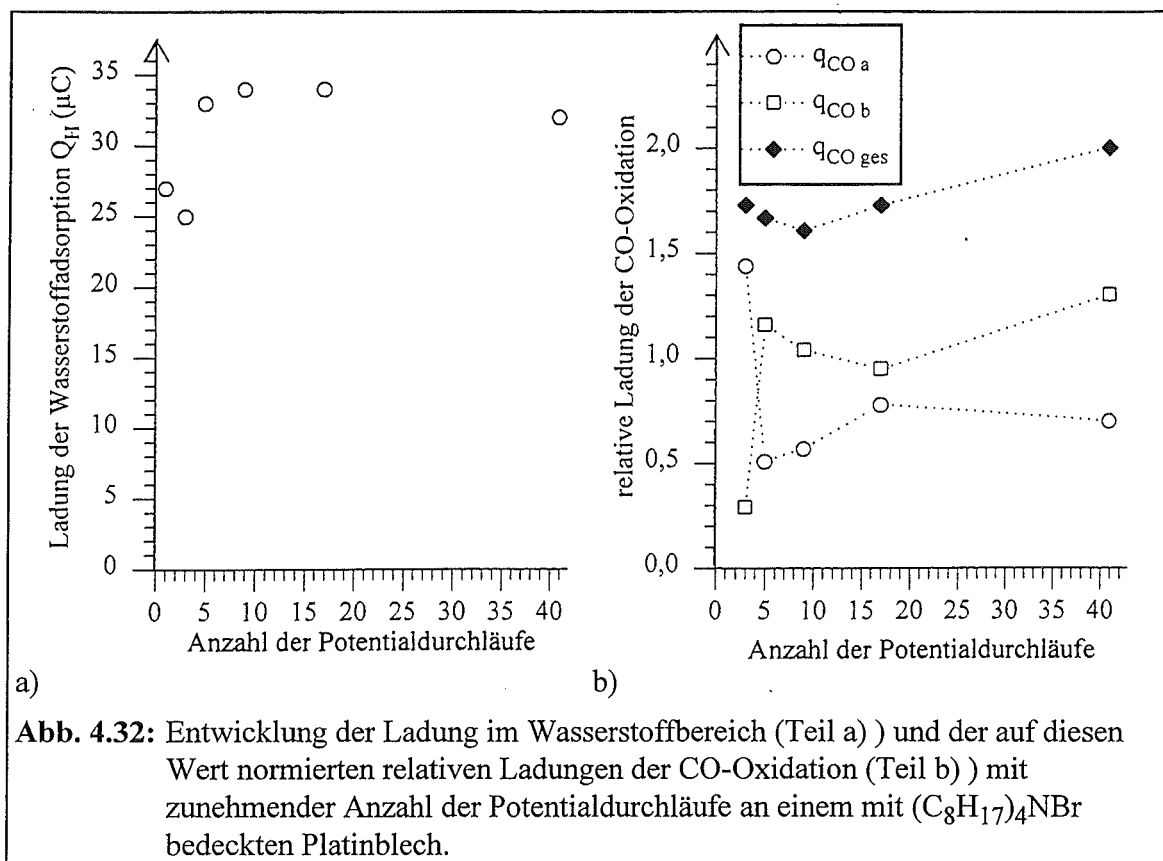
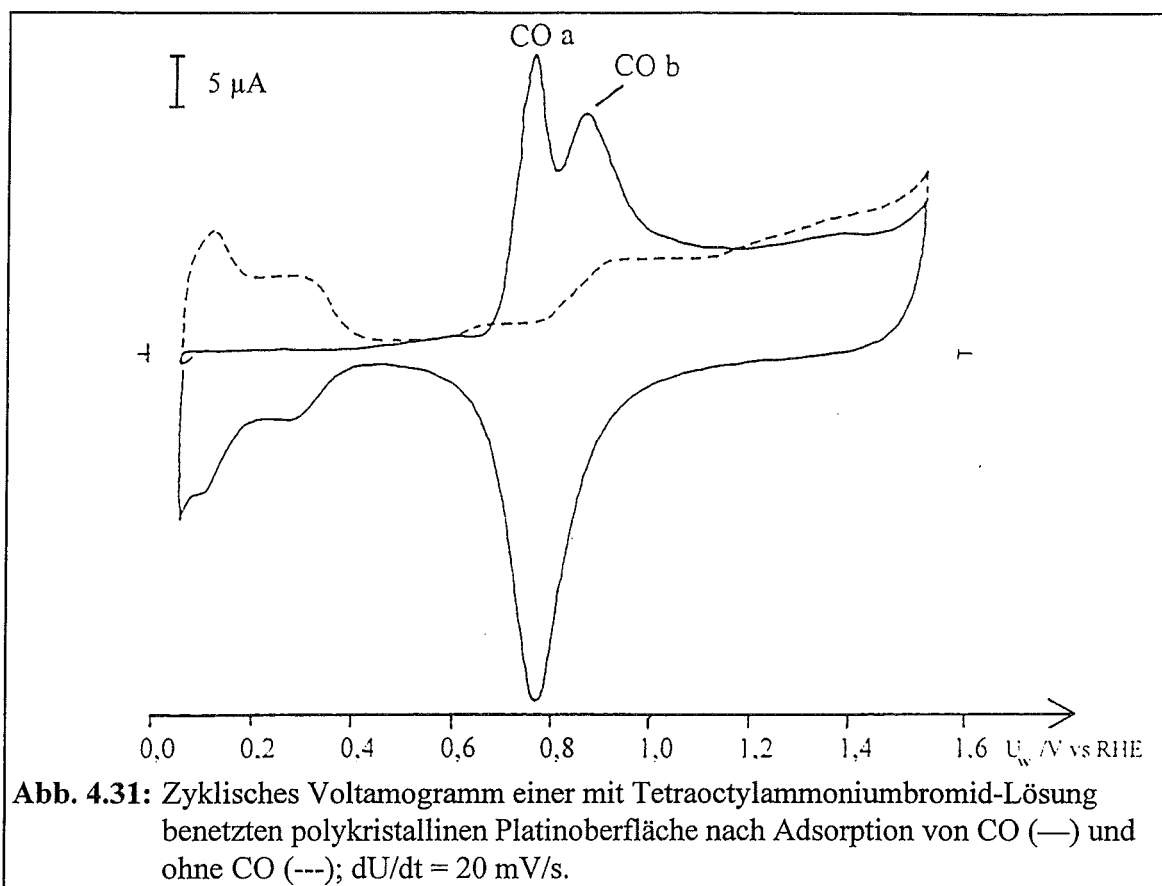


Abb. 4.30: Zyklisches Voltammogramm einer mit Tetraoctylammoniumbromid-Lösung benetzten polykristallinen Platinoberfläche (—); $dU/dt = 20 \text{ mV/s}$. Zum Vergleich polykristallines Platin ohne Liganden (---).

Zu positiven Potentialen steigt der Strom ab einem Wert von 0,65 V bis zum Umkehrpotential an. Die in diesem Potentialbereich enthaltene anodische Ladung ist wesentlich größer als für die reine Platinoberfläche. Im Potentialrücklauf liegt das Maximum der Reduktion bei 0,78 V. Dieses Potential bleibt über viele Potentialdurchläufe hinweg konstant und entspricht in etwa dem Wert der Platinelektrode ohne Liganden (0,77 V). Wird die über diesen Potentialbereich fließende anodische und kathodische Ladung durch Integration bestimmt, so findet man einen um den Faktor 1,7-mal größeren Wert der anodischen Ladung. Dieser Ladungsunterschied könnte durch eine irreversible Oxidation in diesem Potentialbereich verursacht werden. Im Laufe der Alterung gleichen sich die Werte der beiden Ladungen einander an.

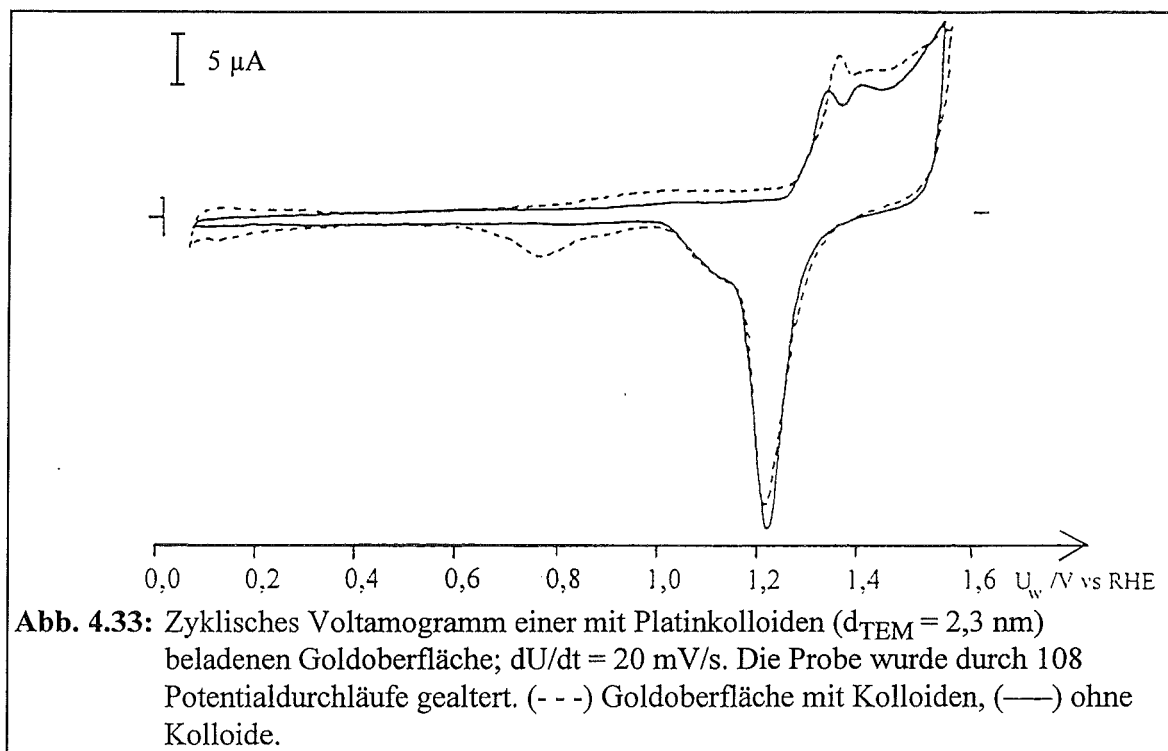
Nach der Adsorption von Kohlenmonoxid ist im ersten Potentialhinlauf der anodische Strom der Wasserstoffdesorption unterdrückt (siehe Abbildung 4.31). Ab einem Potential von 0,65 V beginnt die Elektrooxidation von Kohlenmonoxid. Im Vergleich zur unbeetzten Fläche ist sie bezüglich des Potentials verbreitert und weist zwei Strommaxima bei 0,76 V und 0,86 V auf. In Analogie zu den drei Strompeaks bei der CO-Oxidation an den Platinkolloiden werden sie im folgenden mit CO a und CO b bezeichnet. Die auf die Wasserstoffadsorptionsladung bezogene Ladung der beiden Strommaxima $q_{\text{CO a}}$ und $q_{\text{CO b}}$ entwickeln sich gegenläufig (siehe Diagramm 4.32.b). Die Summe dieser beiden relativen Ladungen strebt einem Wert von etwa 2 entgegen.

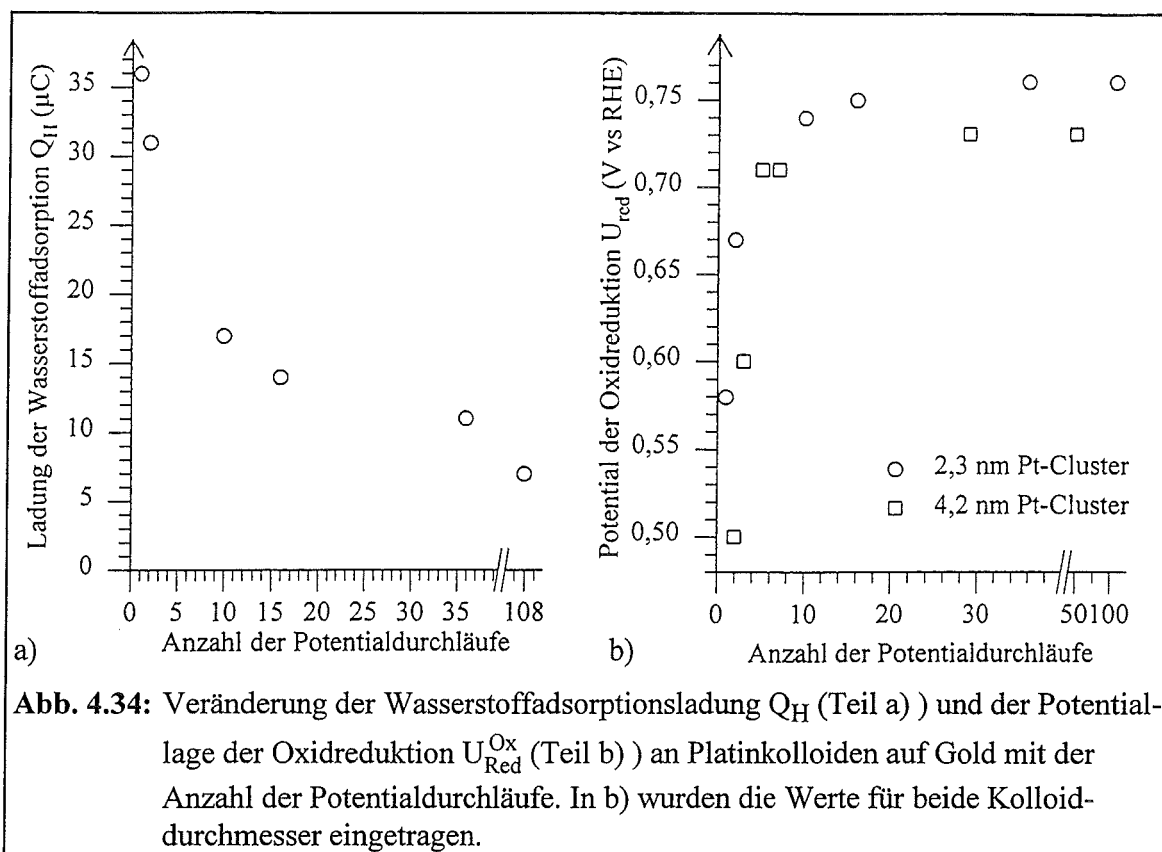


Einfluß des Substrats

Bis jetzt wurden nur Veränderungen in der Struktur der Kolloide untersucht. Die Eigenschaften von Metallkolloiden können aber auch durch das Trägermaterial beeinflusst werden. Um eine derartige Kolloid-Substrat-Wechselwirkung zu untersuchen, wurden die Kolloide zusätzlich auf einer Goldoberfläche aufgebracht und den gleichen Messungen unterzogen. Die elektrochemische Charakterisierung einer reinen Goldoberfläche ist bereits im Abschnitt 4.1.2 vorgestellt worden. Als Substrat dienten Goldfilme, die auf einem Glas-träger aufgedampft worden waren. Es wurden die gleichen Platinkolloide wie bei der Untersuchung auf Graphit verwendet.

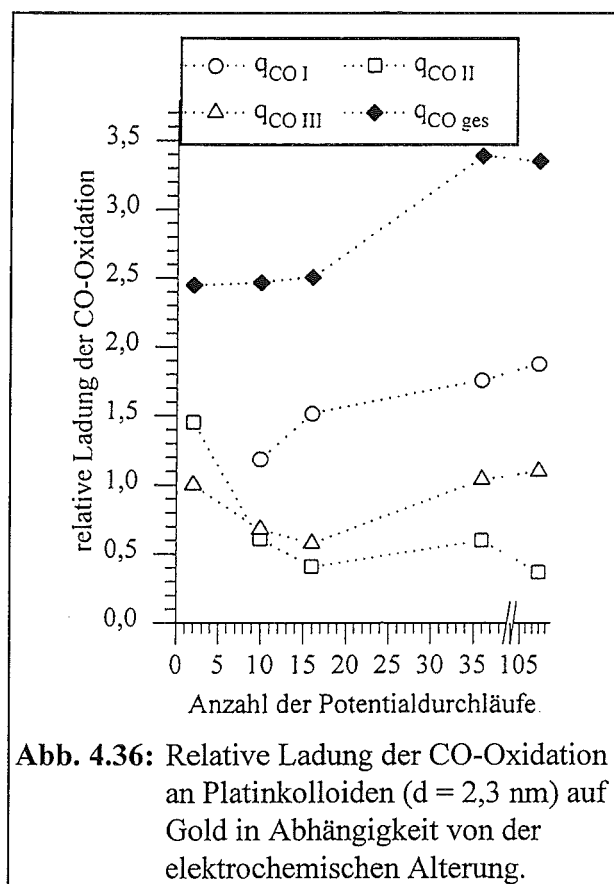
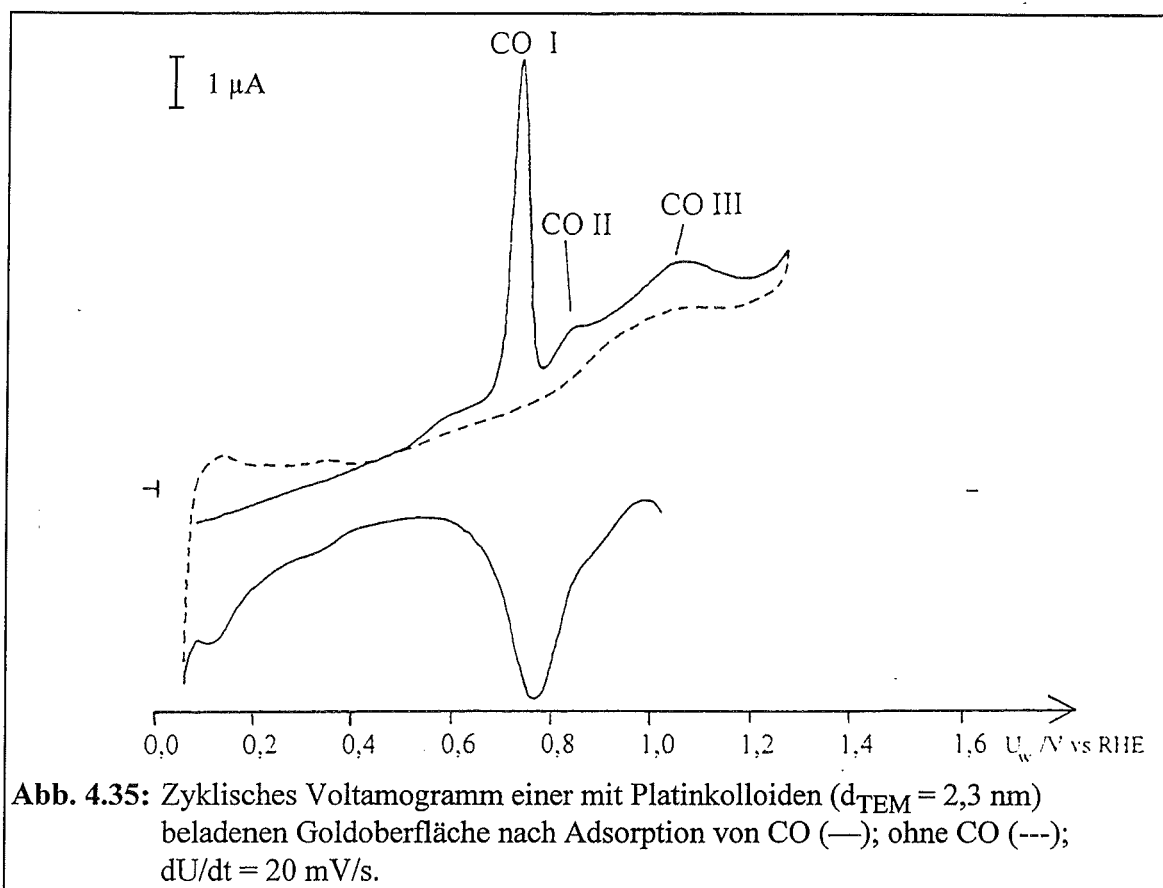
In Abbildung 4.33 ist ein zyklisches Voltamogramm einer mit Platinkolloiden beladenen Goldoberfläche wiedergegeben. Im positiven Potentialbereich sind Ähnlichkeiten mit dem Voltamogramm einer Goldoberfläche zu erkennen. So stimmt der Stromverlauf für die Bildung und Reduktion der Sauerstoffchemisorptionsschicht ($U > 1,25$ V) sehr gut mit dem Verlauf auf einer kolloidf freien Goldoberfläche überein. Im Gegensatz dazu treten im Doppelschichtbereich des Goldsubstrats nun wesentlich größere Ströme auf. Deren Potentialabhängigkeit wird durch eine Spreizung der Stromskala noch deutlicher erkennbar (siehe Abbildung 4.35). Im Potentialbereich der Wasserstoffadsorption an Platin ($U < 0,4$ V) folgt der Strom dem für die Platinkolloide üblichen Verlauf. Positiv von diesem Bereich wächst der Strom im Potentialhinlauf langsam an. Ab einem Potential von 0,85 V nimmt der Strom stärker zu und erreicht ab etwa 1 V ein Plateau. Dieser Strom wird mit der Bildung einer Sauerstoffchemisorptionsschicht auf den Platinkolloiden assoziiert. Ab einem Potential von 1,25 V wächst der Strom in Folge der Bildung der Sauerstoffchemisorptionsschicht auf dem Goldsubstrat erneut steil an. Im Potentialrücklauf ist bei





einem Potential von 0,95 V ein kathodisches Strommaximum zu erkennen, das in Analogie mit den bisherigen Messungen mit der Oxidreduktion auf den Platinkolloiden identifiziert wird. Insgesamt läßt sich das Voltamogramm als Superposition der Voltamogramme einer Goldfläche und einer mit Platinkolloiden bedeckten Graphitoberfläche beschreiben.

Ähnlich wie bei den Messungen auf einem Graphitsubstrat verändert sich die Ladung der Wasserstoffadsorption (Q_H) und die Potentiallage der Oxidreduktion ($U_{\text{red}}^{\text{ox}}$) mit der Anzahl der Potentialdurchläufe (siehe Abbildung 4.34). Die Größe Q_H nimmt insgesamt auf etwa ein fünftel des Ausgangswertes ab. Das Potential der Oxidreduktion verschiebt sich innerhalb der ersten 10 Potentialdurchläufe um 0,16 V hin zu positiveren Potentialen und ändert sich in den folgenden 100 Potentialdurchläufen nur noch um etwa 20 mV. In Abbildung 4.34.b ist die Verschiebung der Oxidreduktion für beide Kolloiddurchmesser eingezeichnet. Beide Meßserien folgen dem gleichen Trend und lassen keinen signifikanten Unterschied erkennen.



Nach der Adsorption von Kohlenmonoxid zeigt der erste Potentialdurchlauf für beide Kolloide drei Strommaxima (siehe Abbildung 4.35). Für die 2,3 nm großen Kolloide sind die Potentiallagen der Strommaxima bei 0,73 V, 0,83 V und 1,05 V. Diese Werte entsprechen im Rahmen der Meßunsicherheit den Potentialen für die 4,2 nm großen Kolloide (0,72 V, 0,84 V und 1,04 V). Im Vergleich zum Graphitsubstrat ist das dritte Maximum um etwa 120 mV zu positiveren Potentialen hin verschoben.

Die Ladung unter den drei Maxima verändert sich mit fortschreitender Elektrodenalterung (siehe Diagramm 4.36). Wie auch bei den auf Graphit aufgetragenen Kolloiden nimmt die Ladung unter dem ersten Maximum zu und die Ladung unter dem zweiten

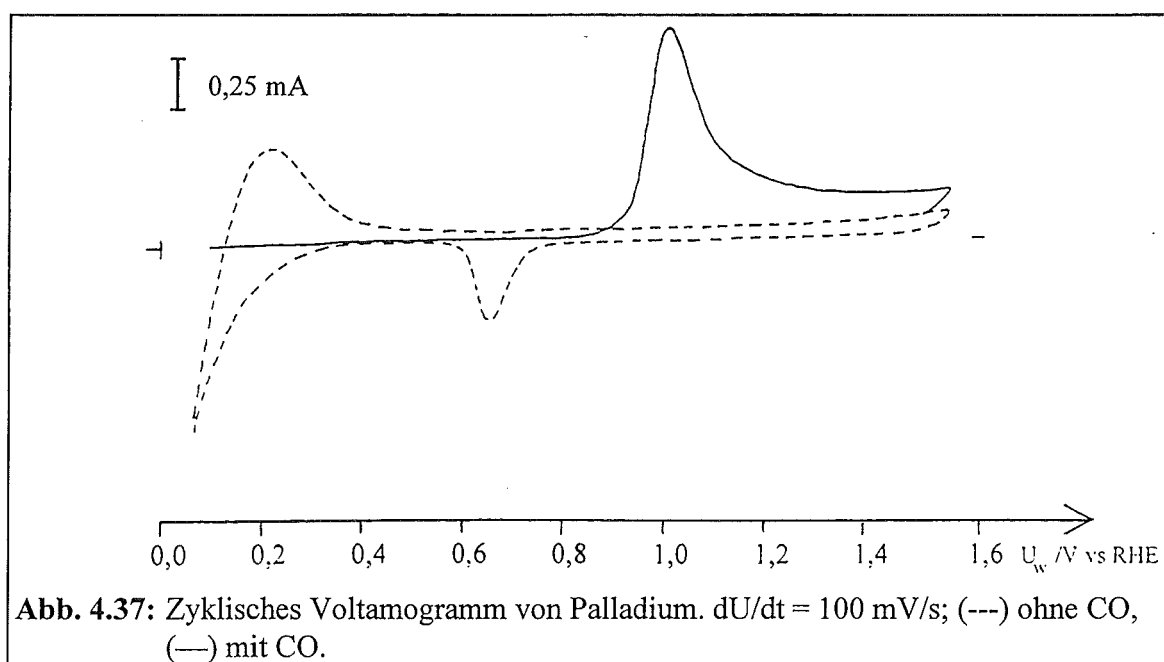
Maximum ab. Im Unterschied zu diesen Messungen steigt nun aber die Ladung unter dem dritten Maximum an. Außerdem sind für alle drei Maxima die auf die Ladung der Wasserstoffadsorption Q_H bezogenen Werte jetzt größer. Die Gesamtladung $q_{CO_{ges}}$ ist demzufolge für die auf Gold aufgetragenen Kolloide wesentlich größer.

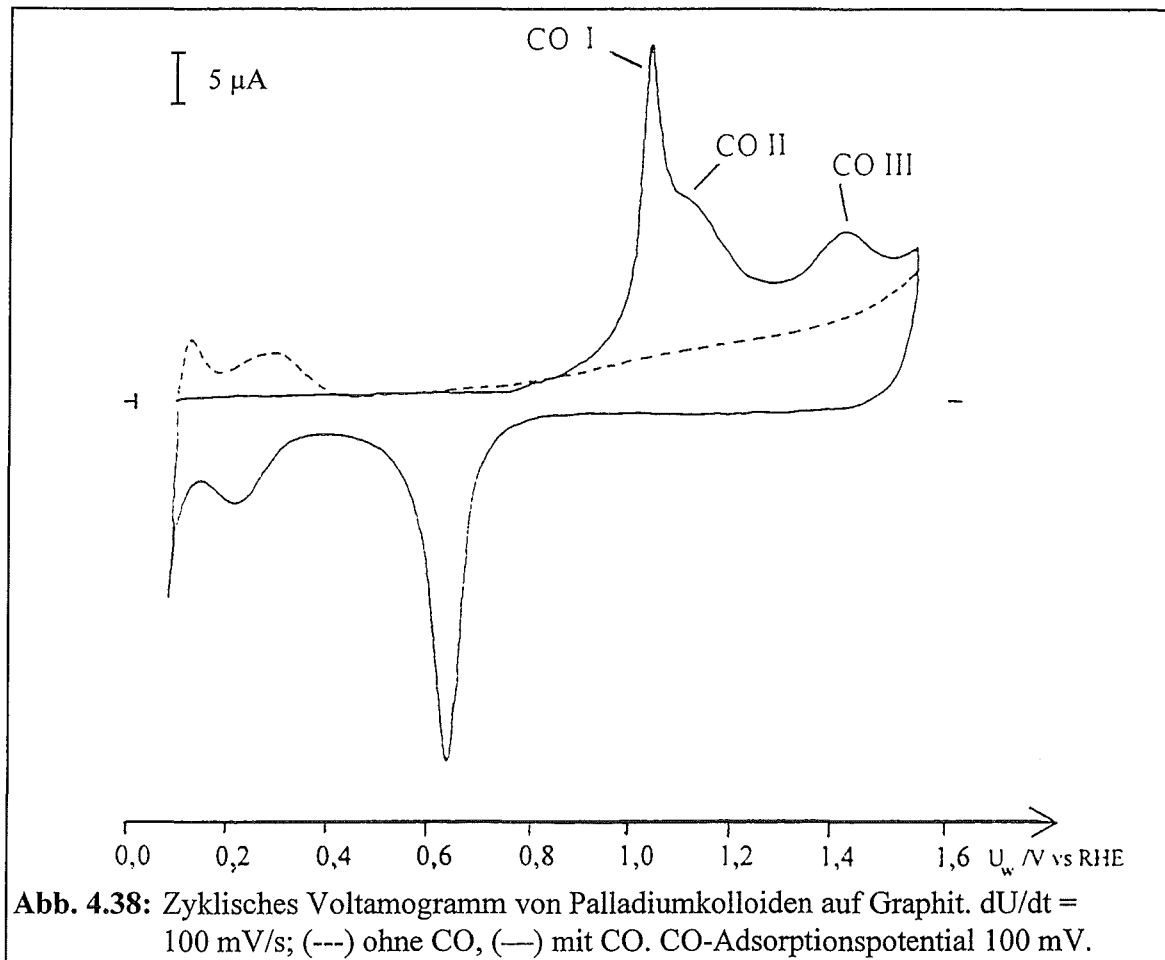
Variation des Metalls

Bis jetzt ist die Größe der Kolloide variiert und der Einfluß der Liganden sowie des Substrats studiert worden. Die einzige Konstante in allen Experimenten war das Material des Kolloids. In einer letzten Variation wird nun das Platin durch Palladium ersetzt.

Als Referenz für die elektrochemischen Eigenschaften der Palladiumcluster auf Graphit werden die Messungen zunächst an einem Palladiumdraht durchgeführt.

Das zyklische Voltammogramm (siehe Abbildung 4.37) zeigt im Bereich der Wasserstoffadsorption an Platin einen deutlich größeren Strom. Palladium besitzt im Unterschied zu Platin die Eigenschaft, große Mengen Wasserstoff im Kristallgitter zu absorbieren. Negativ von 0,3 V nimmt der kathodische Strom infolge der Wasserstoffabsorption stark zu. Bei der Änderung des Potentials in entgegengesetzter Richtung wird der absorbierte Wasserstoff wieder desorbiert und oxidiert, was sich durch einen anodischen Strom bemerkbar macht, der sich bis zu einem Potential von etwa 0,35 V erstreckt. Für positivere Potentiale kann kein deutliches Anwachsen des Stroms für die Bildung einer Sauerstoffchemisorptionsschicht beobachtet werden. Im Potentialrücklauf ist bei einem Potential von 0,65 V ein Strommaximum zu erkennen, welches in der Literatur mit der Oxidreduktion identifiziert wird [219, 220].





Das zyklische Voltamogramm einer Palladium-Graphit-Elektrode weist deutliche Unterschiede zur massiven Palladiumelektrode auf (siehe Abbildung 4.38). Der Wasserstoffbereich zeigt nun im anodischen Strombereich zwei Maxima bei $0,11 \text{ V}$ und $0,28 \text{ V}$ und im kathodischen Bereich ein Maximum bei $0,2 \text{ V}$. Negativ von etwa $0,13 \text{ V}$ steigt der kathodische Strom stark an. Dieser Anstieg wird mit der Entwicklung und Absorption von Wasserstoff assoziiert. Aus der Literatur ist bekannt, daß die Wasserstoffabsorption mit kleiner werdender Teilchengröße zu negativeren Potentialen verschoben wird [219]. Hierdurch wird die Wasserstoffadsorption auf der Clusteroberfläche erst beobachtbar. Eine ähnliche Potentialverschiebung der Wasserstoffabsorption wurde auch an dünnen Palladiumfilmen auf Gold beobachtet [221].

Für weiter positiv liegende Potentiale ist im Potentialhinlauf ab etwa $0,7 \text{ V}$ ein Anwachsen des Stroms zu beobachten, der der Ausbildung der Sauerstoffchemisorptionsschicht zugeordnet wird. Das Strommaximum der entsprechenden Reduktion liegt bei $0,62 \text{ V}$ und ist damit um etwa 30 mV kleiner als am Palladiumdraht. Eine derartige Verschiebung der Oxidreduktion mit abnehmendem Partikeldurchmesser ist auch von Takasu et al. beobachtet worden [219].

Nach der Adsorption von Kohlenmonoxid läßt sich im Wasserstoffbereich keine Wasserstoffdesorption mehr erkennen. Die Oxidation des adsorbierten Kohlenmonoxids

setzt ab einem Potential von 0,83 V ein und erstreckt sich bis zur oberen Potentialgrenze von 1,55 V. Es sind zwei Strommaxima bei 1,02 V und 1,4 V sowie eine Schulter am ersten Strommaximum bei 1,1 V zu erkennen. An der Palladiumelektrode setzt der CO-Oxidationsstrom bei 0,9 V ein und zeigt nur ein schmales Strommaximum bei 1,01 V, welches asymmetrisch zu positiven Potentialen hin verbreitert ist (siehe Abb. 4.37).

Im ersten Teil dieses Abschnitts wurden die verschiedenen strukturellen Aspekte von ligandenstabilisierten Metallclustern variiert. Zur Bewertung der elektrochemischen Eigenschaften wurden einige Größen wie die Ladung der Wasserstoffadsorption, die Potentiallage der Oxidreduktion sowie die Potentiallage und Ladung der Kohlenmonoxid-oxidation quantitativ bestimmt. Im folgenden Teil werden die Änderungen dieser Größen in Abhängigkeit von den durchgeführten Variationen und der elektrochemischen Alterung gegenübergestellt. Auf Grund dieser Zusammenstellung wird ein Modell entwickelt, welches den Einfluß der verschiedenen strukturellen Parameter beschreibt.

Die mit der Wasserstoffadsorption verbundene Ladung Q_H nimmt bei allen untersuchten Kolloiden mit der Anzahl der Potentialdurchläufe ab. Bei der mit Liganden bedeckten Platinprobe steigt sie hingegen innerhalb der ersten 10 Potentialdurchläufe um etwa 30 %. Die Ladung Q_H wird oft als ein Maß für die freie Platinoberfläche angesetzt. Eine Zunahme von Q_H mit der Zahl der Potentialdurchläufe, wie sie bei der ligandenbedeckten Platinprobe beobachtet wird, bedeutet entweder eine Vergrößerung der Oberflächenrauigkeit oder eine Verringerung von Oberflächenkontaminationen, die die Adsorption von Wasserstoff behindern. Für die zweite Interpretation spricht die parallele Beobachtung, daß in den ersten Potentialdurchläufen die anodische Ladung im Oxidbereich wesentlich größer als die kathodische Ladung ist. Dies weist auf eine irreversible Oxidation zum Beispiel von organischen Adsorbatmolekülen hin. Die Adsorbatmoleküle können entweder die Liganden oder Reste aus dem bei der Präparation verwendeten organischen Lösungsmittel sein.

Die mit diesem Reinigungseffekt verbundene Vergrößerung der freien Oberfläche wird bei den Kolloiden durch einen gegenläufigen Prozeß überkompensiert. Hier nimmt die Ladung im Wasserstoffbereich Q_H im Laufe der Alterung ab. Setzt man voraus, daß die Gesamtmenge des Platins auf der Elektrodenoberfläche konstant ist, so läßt sich eine Oberflächenverringerung durch die Glättung der Kolloidoberflächen oder durch das Wachstum einiger Kolloide auf Kosten der anderen Kolloiden (sogenannte Ostwaldreifung) [172, 173] erklären. Auch die teilweise Auflösung der Kolloide in den Elektrolyten erscheint möglich.

Die erste Erklärung setzt voraus, daß die Kolloidoberfläche zunächst sehr rauh ist und dann zum Beispiel über Oberflächendiffusion geglättet wird. Eine Anfangsrauigkeit der Clusteroberflächen ist wahrscheinlich, da die Kolloide unter hohen Überspannungen erzeugt werden, was die Bildung von Oberflächenrauigkeiten begünstigt. Die Oberflächendiffusion könnte durch Chloridionen erleichtert werden, die sich ebenfalls in

der Ligandenhülle befinden. Es ist bekannt, daß bei vielen Metalloberflächen die Oberflächendiffusion durch Halogenidionen beschleunigt wird [96, 97, 222].

Für die Veränderung der Größenverteilung durch Ostwaldreifung ist die Auflösung von Platin, der Transport der Ionen durch den Elektrolyten und die Abscheidung an einer neuen Stelle notwendig. Berühren sich die Metallkerne der Kolloide, so ist außerdem Oberflächendiffusion als Transportmechanismus zwischen den Clustern möglich.

Bei der Erzeugung der Kolloide werden die Metallkerne mit einer Ligandenhülle umgeben, die das Wachstum abbricht und die Kolloide vor weiterer Agglomeration schützt. Beide oben genannten Transportmechanismen sind nur dann möglich, wenn die Kolloidhülle, zum Beispiel durch Oxidation oder Reduktion, zerstört wird. Unter der Annahme, daß die Ligandenhülle intakt bleibt, ist auch die Auflösung der Kolloide in den Elektrolyten wenig wahrscheinlich. Diese Annahme wird später durch die Beobachtung der CO-Oxidation an einer ligandenbedeckten Oberfläche verifiziert.

Eine Abnahme der freien Oberfläche von Metallpartikeln durch wiederholtes Zyklisieren bis in den Oxidbereich hinein wurde auch von anderen Autoren beobachtet. Kinoshita et al. [208] untersuchten mit elektrochemischen Methoden die strukturellen Änderungen von Platinoberflächen im Verlauf von vielen Potentialdurchläufen. Für eine Platinelektrode fanden sie durch chemische Analyse des Elektrolyten eine Anreicherung von Platinionen im Elektrolyten, die einer Auflösungsrate von etwa $4,5 \text{ ng/cm}^2$ je Potentialdurchlauf entspricht⁴⁴. Für eine aus Platinclustern und Graphitpulver bestehende Elektrode war die Auflösung in den Elektrolyten durch die poröse Elektrodengeometrie wesentlich geringer. An diesem System beobachteten sie eine Verringerung der Platinoberfläche um etwa 50 % innerhalb von 5000 Potentialdurchläufen, welche sie als ein Clusterwachstum durch Ostwaldreifung interpretierten.

Für den Vergleich mit den hier beschriebenen Messungen sind vor allem zwei Unterschiede zu berücksichtigen. Erstens wurden hier ligandenstabilisierte Kolloide untersucht und zweitens liegt eher die eindimensionale Diffusionsgeometrie einer Platinprobe als die Diffusionsgeometrie einer porösen Graphitelektrode vor. Demzufolge ist im Falle, daß die Ligandenhülle den Durchtritt von Platinionen erlaubt, eher mit der allmählichen Clusterauflösung in den Elektrolyten als mit einer Vergrößerung des mittleren Durchmessers durch Ostwaldreifung zu rechnen.

⁴⁴Die Messungen wurden in 1 M Schwefelsäure in den Potentialgrenzen von 0,05 V bis 1,4 V mit einer Frequenz von einem Zyklus pro Minute durchgeführt. Die Netto-Auflösungsrate stimmt gut mit Messungen von Rand und Woods [207] überein und entspricht einer Auflösung von etwa 1% einer Monolage pro Potentialdurchlauf.

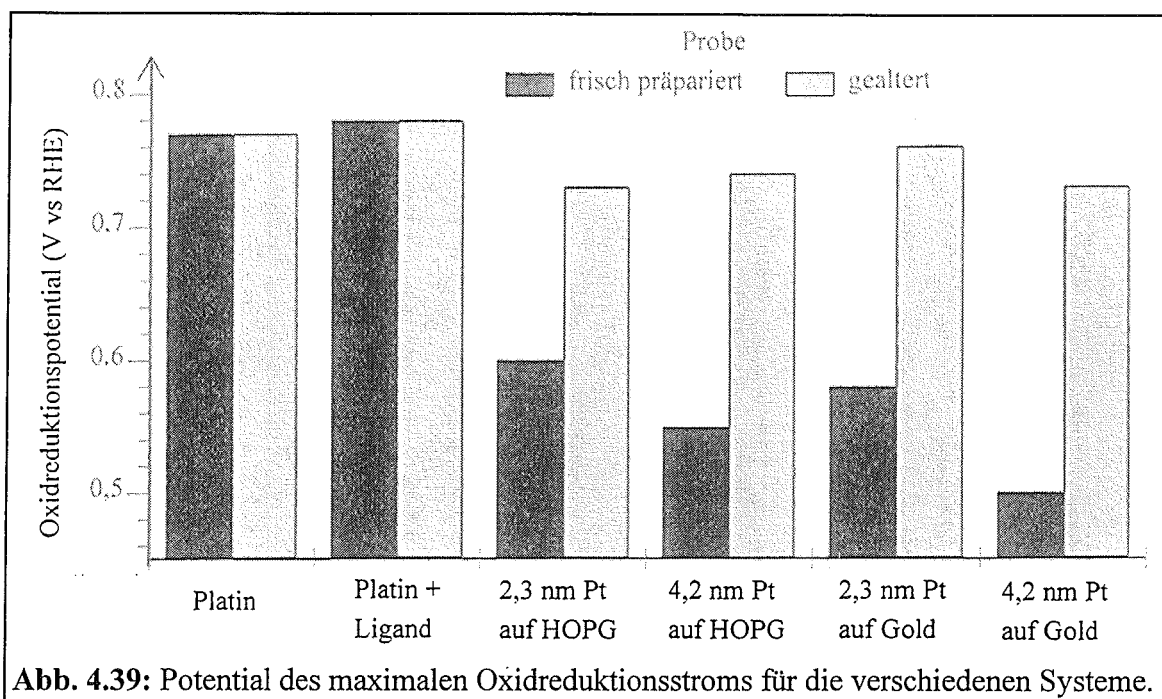
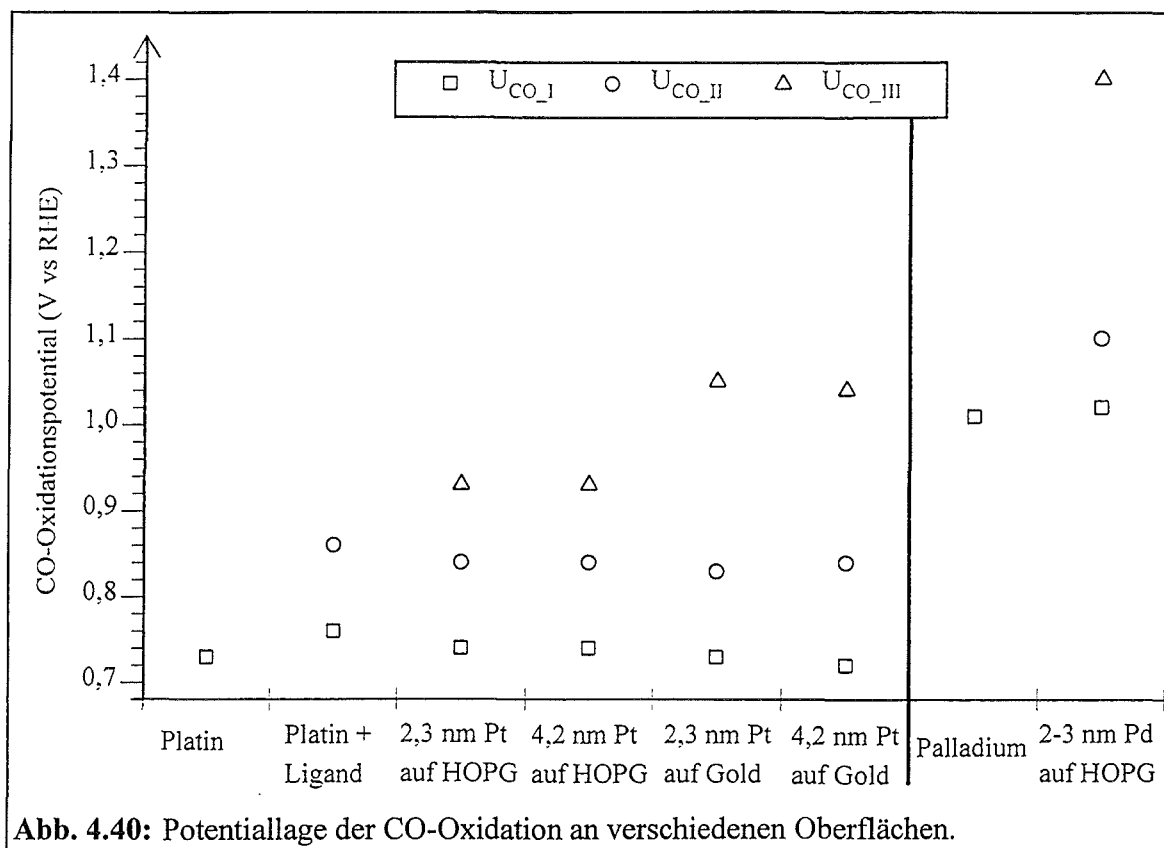


Abb. 4.39: Potential des maximalen Oxidreduktionsstroms für die verschiedenen Systeme.

Das Potential der Oxidreduktion verschiebt sich bei den Kolloiden mit zunehmender elektrochemischer Alterung um 130-230 mV (siehe Abb. 4.39). Der nach 100 Potentialdurchläufen erreichte Wert ist um 20-30 mV niedriger als der Wert an der massiven Platinprobe. Die Anwesenheit der Ligandenketten hat keinen signifikanten Einfluß auf die Lage des Oxidreduktionsmaximums.

Eine Verschiebung des Oxidreduktionspotentials zu negativen Werten mit abnehmenden Partikeldurchmesser wurde auch von anderen Autoren festgestellt [15, 223]. So fanden Takasu et al. im Vergleich von Clustern mit einem Durchmesser von 1 nm - 5 nm einen größenabhängigen Unterschied im Oxidreduktionspotential [223]. Solche Effekte könnten durch eine höhere Adsorptionswärme für Sauerstoffspezies auf niedrig koordinierten Oberflächenplätzen der Metallcluster verursacht werden [224]. Folgt man dieser Erklärung, so bedeutet die beobachtete Verschiebung des Oxidreduktionspotentials mit zunehmender elektrochemischer Alterung eine Abnahme in der Zahl der niedrig koordinierten Oberflächenplätze. Diese Abnahme kann sowohl durch eine Glättung der Clusteroberfläche als auch durch eine Vergrößerung des mittleren Kolloiddurchmessers verursacht werden.

Vergleicht man die Oxidreduktionspotentiale der nicht gealterten Kolloide miteinander, so zeigt sich, daß die großen Kolloide mit einem Durchmesser von 4,2 nm ein weiter negativ verschobenes Reduktionspotential haben als die kleineren Kolloide mit einem Durchmesser von 2,3 nm. Dies läßt sich verstehen, wenn man berücksichtigt, daß die größeren Kolloide mit einer höheren Überspannung erzeugt worden sind. Die höhere Überspannung kann eine größere Oberflächenrauigkeit bedingen, die mit einer Zunahme der niedrig koordinierten Oberflächenplätze verbunden ist, welche ihrerseits das Potential weiter zu negativen Werten hin verschiebt.



Frelink et al. [15] bestimmten durch zyklische Voltammetrie das Oxidreduktionspotential von Platinclustern in Abhängigkeit von ihrem mittleren Durchmesser. Die von ihnen angegebenen Potentialwerte, die von 0,57 V für 1,2 nm große Cluster bis zu 0,74 V für 4,3 nm große Cluster reichen, stimmen gut mit den hier gefundenen Werten für die auf Graphit aufgebracht und elektrochemisch gealterten Kolloide überein (0,73 V für $d_{TEM} = 2,3$ nm und 0,74 V für $d_{TEM} = 4,2$ nm). Dies bedeutet, daß der mittlere Kolloiddurchmesser im oben beschriebenen Experiment wahrscheinlich nicht im Laufe der Alterung zunimmt. Eine Überprüfung dieser These ist nur mit Hilfe struktureller Untersuchungen möglich. Im Abschnitt 4.3.2 werden die Ergebnisse entsprechender in-situ rastertunnelmikroskopischen Messungen vorgestellt.

Die Wirkung der Liganden auf die Werte der Wasserstoffladung und des Oxidreduktionspotentials ist auf die ersten Potentialdurchläufe begrenzt. Diese Beobachtung gilt nicht für die Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid. Nach dem Aufbringen des Liganden auf eine Platinprobe erscheint im ersten Potentialdurchlauf nach der CO-Adsorption ein zweites Maximum im Oxidationsstrom. Bei den ligandenstabilisierten Kolloiden sind es sogar insgesamt drei Maxima. Als Grundlage für ein Modell, welches die CO-Oxidation an den verschiedenen Flächen beschreibt, ist in Abbildung 4.40 die Potentiallage der Strommaxima für die CO-Oxidation gegenübergestellt. Die Unsicherheit in den Potentialangaben beträgt etwa 20-30 mV.

Auffallend ist, daß das Potential des ersten Strommaximums für alle Platinflächen in etwa den Wert für die ligandenfreie Platinoberfläche annimmt. Die entsprechende Beobachtung gilt auch für die Palladiumoberflächen. Dies legt die Zuordnung nahe, daß bei diesem Potential die CO-Oxidation an Oberflächenplätzen stattfindet, die durch die Anwesenheit der Liganden oder durch die Clustergeometrie nicht beeinflußt werden.

Der Einfluß der Liganden auf die CO-Oxidation läßt sich am besten durch den Vergleich der ligandenfreien mit der ligandenbedeckten Platinoberfläche erkennen. Bei diesem Übergang tritt bei einem Potential von 0,86 V ein zweites Strommaximum auf. Dieses Strommaximum tritt auch an den Kolloiden bei etwa dem gleichen Potential auf. Die Potentialdifferenz zwischen dem ersten und zweiten Oxidationsmaximum von etwa 90 mV findet sich ebenfalls an den Palladiumkolloiden zwischen dem ersten und zweiten CO-Oxidationsmaximum wieder.

Diese Beobachtungen legen die Annahme nahe, daß bei diesem Potential die Oxidation an Oberflächenplätzen erfolgt, die durch die Anwesenheit der Liganden verändert werden. Für die Verschiebung des Oxidationspotentials hin zu positiven Werten sind mehrere Erklärungen möglich.

Eine wichtige Voraussetzung für die Oxidation von Kohlenmonoxid an Platin ist die Koadsorption von Sauerstoffspezies [225]. Wenn die Adsorption dieser Sauerstoffspezies durch die Anwesenheit der Liganden behindert wird, kann ein weiter positiv liegendes Elektrodenpotential notwendig sein, um die Adsorption energetisch zu ermöglichen. Folglich setzt die Oxidation in der Nähe der Liganden erst bei einem höheren Elektrodenpotential ein. Eine zweite Erklärung ist, daß die positiven Ladungen der Alkylammoniumionen die Struktur der Doppelschicht so verändern, daß die CO-Moleküle stärker adsorbieren. Die Ladungsverteilung in der Doppelschicht würde erst bei einem positiveren Potential der Situation ohne Alkylammoniumionen entsprechen.

Beim Übergang vom ligandenbedeckten Platinblech hin zum ligandenbedeckten Platin-kolloid tritt ein drittes Strommaximum bei der CO-Oxidation auf. Diese Beobachtung legt die Interpretation nahe, daß dieses zusätzliche Strommaximum durch die veränderte geometrische Situation bedingt ist. Zwei geometrische Veränderungen sind offensichtlich. Zum einen besitzen die Cluster eine größere Krümmung als die Platinelektrode und damit eine erhöhte Anzahl von niedrig koordinierten Oberflächenplätzen. Zum zweiten sind die Kolloide im Kontakt mit einem chemisch unterschiedlichen Substratmaterial. Der Vergleich zwischen zwei Kolloiden mit verschiedenem Durchmesser und damit unterschiedlicher Krümmung zeigt keinen Unterschied in der Potentiallage des dritten CO-Oxidationsmaximums. Der Vergleich zwischen einem Graphit- und einem Goldsubstrat zeigt hingegen einen sehr deutlichen Einfluß auf dieses Potential. Auf Grund dieser beiden Vergleiche liegt der Schluß nahe, daß das dritte Strommaximum weniger durch die Größe der Kolloide als durch eine Kolloid-Substrat-Wechselwirkung hervorgerufen wird.

Auf die Bedeutung solcher Wechselwirkungen auf die elektrochemischen Eigenschaften von Katalysatorpartikeln wird in der Literatur deutlich hingewiesen [226]. Graphit stellt dabei ein Substrat mit einer sehr schwachen Wechselwirkung, Gold ein Substrat mit einer starken Wechselwirkung dar. Bei starker Wechselwirkung zwischen Cluster und Substrat wird die elektronische Struktur von sehr kleinen Metallpartikeln mit der einer Legierung aus beiden Materialien vergleichbar [175]. Bei größeren Clustern mit mehr als etwa 100 Atomen kann man sich vorstellen, daß sich der Substrateinfluß auf den Bereich in der Nähe der Kontaktfläche zwischen Cluster und Substrat beschränkt. Weiter vom Substrat entfernt liegende Oberflächenbereiche werden wenig durch das Substrat beeinflusst. Diese räumliche Begrenzung der Wechselwirkung ist notwendig, um die Existenz von separaten Oxidationsmaxima zu erklären. Die Wechselwirkung zu einem Graphitsubstrat ist wesentlich geringer. Demzufolge sollte auch der Betrag einer substratinduzierten Verschiebung des Oxidationsmaximums geringer ausfallen.

Für die Elektrooxidation von Kohlenmonoxid sind für jedes Molekül zwei Elektronen notwendig. Setzt man voraus, daß bei der Adsorption von Wasserstoff ein Elektron pro Adsorptionsplatz notwendig ist und daß die Kohlenmonoxid-Moleküle die gleiche Menge Adsorptionsplätze belegen wie die Wasserstoffatome, dann ist die gesamte bei der CO-Oxidation fließende Ladung doppelt so groß wie die Ladung der Wasserstoffadsorption.

Die relative Ladung der CO-Oxidation, also die Ladung der CO-Oxidation bezogen auf die Ladung der Wasserstoffadsorption, wurde für die verschiedenen Systeme bestimmt. Für das strukturell einfachste System, die ligandenfreie Platinoberfläche, ergibt sich ein Wert von $1,84 (\pm 0,28)$. Dieser Wert stimmt innerhalb der Fehlergrenzen sehr gut mit dem oben hergeleiteten theoretischen Wert überein⁴⁵. Auch für die ligandenbedeckte Platinoberfläche und für die auf HOPG aufgetragenen Kolloiden nähert sich die relative Gesamtladung der CO-Oxidation diesem Wert an. Nur bei den auf Gold aufgetragenen Kolloiden ist dieser Wert mit 3,4 wesentlich größer. Möglicherweise wird hier durch die Substrat-Cluster-Wechselwirkung das Substrat in der Nähe der Kolloide soweit elektronisch modifiziert, daß die CO-Adsorption und gegebenenfalls die CO-Oxidation lokal ermöglicht wird. Untersuchungen an Goldoberflächen zeigten, daß die elektrochemische Oxidation von adsorbiertem CO möglich ist [198]. Da die Adsorption von CO auf einer reinen Goldoberfläche sehr schwach ist, wurden diese Messungen in CO-gesättigtem Elektrolyten durchgeführt.

Insgesamt stellt die Oxidation von Kohlenmonoxid an ligandenstabilisierten Platin-kolloiden ein sehr vielseitiges System dar. Obwohl mit Hilfe der zyklischen Voltametrie viele Korrelationen zwischen strukturellen Aspekten und elektrochemischen Eigenschaften aufgedeckt werden konnten, können die Ursachen für diese Zusammenhänge mit dieser

⁴⁵Die Fehlergrenzen von etwa $\pm 15\%$ ergeben sich aus der geometrischen Bestimmung der Ladung im Wasserstoffbereich und unter den CO-Oxidationsmaxima.

Methode nicht gefunden werden. Weitere Untersuchungen mit anderen Methoden sind notwendig, um die oben angestellten Hypothesen zu überprüfen.

So ließe sich mit DEMS-Messungen feststellen, ob die Oxidationsstrommaxima tatsächlich mit Maxima in der Bildungsrate von Kohlendioxid übereinstimmen. Getrennt auftretende Maxima können sowohl die Reaktion an unterschiedlichen Oberflächenplätzen als auch einen stufenweisen Oxidationsprozeß bedeuten. Mit dieser Meßmethode können auch die Produkte anderer Oxidationsprozesse nachgewiesen werden. Dies würde die Frage nach einer möglichen Zersetzung der Liganden beantworten.

Mit in-situ IR-Spektroskopie ist es möglich, den Einfluß der Liganden auf die CO-Streckschwingung und damit auf die Bindungsstärke zwischen CO-Molekül und Substrat zu untersuchen. Für die Platinkolloide auf Gold wären eventuell auch Schwingungsmoden nachweisbar, die auf eine veränderte CO-Adsorption in der Nähe der Cluster-Substrat-Grenzflächen hinweisen.

Die untersuchten elektrochemischen Eigenschaften änderten sich innerhalb der ersten 10-20 Potentialdurchläufe und verblieben dann relativ stabil. Die angestellten Modelle über mögliche strukturelle Veränderungen werden im nächsten Abschnitt mit Hilfe der in-situ Rastertunnelmikroskopie überprüft.

Im Hinblick auf den möglichen Einsatz der Kolloide als Elektrokatalysatoren, zum Beispiel in der Brennstoffzelle, können die Ergebnisse wie folgt bewertet werden. Für die verschiedenen Clustergrößen konnte kein Unterschied in den untersuchten elektrochemischen Eigenschaften festgestellt werden. Da eine Abnahme des Partikeldurchmessers zu einer Vergrößerung des Oberflächen- zu Volumverhältnisses führt, erscheint der Einsatz von möglichst kleinen Kolloiden unter dem Aspekt der Einsparung von Katalysatormaterial dennoch ratsam. Zudem wurde in einer Untersuchung von Takasu et al. [223] gezeigt, daß die Austauschstromdichte für die Wasserstoffreaktion mit abnehmender Teilchengröße zunimmt. Wenn dies auch auf die hier untersuchten ligandenstabilisierten Kolloide zutrifft, könnte dadurch die Platinbelegung weiter reduziert werden.

Die Untersuchung der elektrochemischen Stabilität beschränkte sich in der Untersuchung mit etwa 100 Potentialdurchläufen auf einen Zeitrahmen von etwa einer Stunde. Für den Betrieb einer Brennstoffzelle ist darüber hinaus die Stabilität über typische Standzeiten von mehr als 1000 Stunden von Interesse. Die Langzeitstabilität der Kolloide könnte durch ihre Ligandenhülle gegenüber reinen Metallclustern verbessert werden [189]. Agglomerationserscheinungen, wie sie im Dauerbetrieb von Brennstoffzellen beobachtet wurden, sind mit einem Materialtransport verknüpft [11]. Es ist wahrscheinlich, daß die Ligandenhülle die Auflösung des Platins und damit den Materialtransport verhindert. Langzeittests in einem entsprechenden Elektrodenprüfstand können diese Vermutung überprüfen.

Bei der Oxidation von adsorbiertem Kohlenmonoxid wurden drei Oxidationsmaxima beobachtet, von denen das erste dem Wert des Oxidationspotentials an einem Platinblech

entspricht. Dies bedeutet, daß die Oxidation einer CO-Adsorptionsschicht an den Kolloiden energetisch nicht günstiger als an einer Platinoberfläche ist. Bei einem Brennstoffzellenbetrieb mit einem Synthesegas, welches neben Wasserstoff auch geringe Verunreinigungen an CO enthält, könnten sich die Kolloide jedoch bezüglich der CO-Toleranz als überlegen erweisen. Die CO-Toleranz bewertet die Zeit, die bis zur Vergiftung der Elektrode durch CO verstreicht. Es ist vorstellbar, daß Wasserstoff besser durch die Ligandenhülle diffundiert als Kohlenmonoxid. Durch diese selektive Filterwirkung wäre die Platinoberfläche länger reaktiv und die CO-Toleranz würde sich verbessern. Diese Hypothese kann mit Messungen unter realitätsnahen Bedingungen, das heißt mit einem wasserstoffreichen Synthesegas, in einem Brennstoffzellenprüfstand überprüft werden.

4.3.2. Strukturelle Charakterisierung von Metallkolloiden

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, daß die elektrochemischen Eigenschaften von Edelmetallkolloiden durch die Ligandenhülle beeinflusst wird. Der Partikeldurchmesser wurde aus TEM-Aufnahmen bestimmt, welche eine zweidimensionale Projektion der auf einem Substrat aufgetragenen Metallkerne vermitteln. Die dreidimensionale Form der Kolloide und die Struktur der Ligandenhülle lassen sich aus den TEM-Aufnahmen nicht entnehmen. Wie der folgende Abschnitt zeigen wird, können rastertunnelmikroskopische Untersuchungen zur Klärung dieser Aspekte beitragen.

Außerdem wurde im letzten Abschnitt eine Änderung der elektrochemischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Anzahl der durchgeführten Potentialdurchläufe beobachtet. Dies könnte mit einer Veränderung der Kolloidstruktur zusammenhängen. Dieser Aspekt soll am Ende dieses Abschnitts mit Hilfe der in-situ Rastertunnelmikroskopie untersucht werden.

Die Proben wurden zunächst, wie im Abschnitt 3.3.1 beschrieben, durch Eintauchen des HOPG-Substrats in einer Palladiumkolloidlösung präpariert ("Dip-coating"). Im letzten Abschnitt hatte sich gezeigt, daß mit dieser Methode erfolgreich Cluster auf HOPG übertragen werden können. Die tunnelmikroskopischen Untersuchungen wurden an Luft durchgeführt. Es wurden mehrere Proben an verschiedenen Stellen abgebildet.

Die Oberfläche zeigte in den STM-Abbildungen vorwiegend die für das HOPG-Substrat typischen Strukturen (siehe Abschnitt 3.1). An einigen Oberflächendefekten waren Strukturen zu erkennen, die von ihrer Form her möglicherweise auf dort adsorbierte Cluster hinweisen. Da diese Strukturen nur vereinzelt auftraten und bisweilen auch auf einer Graphitoberfläche ohne vorherige Präparation in einer Kolloidlösung zu finden sind, ist die eindeutige Identifikation als Cluster fraglich. Auf den großflächigen Terrassen des Graphits waren keine derartigen Strukturen zu finden.

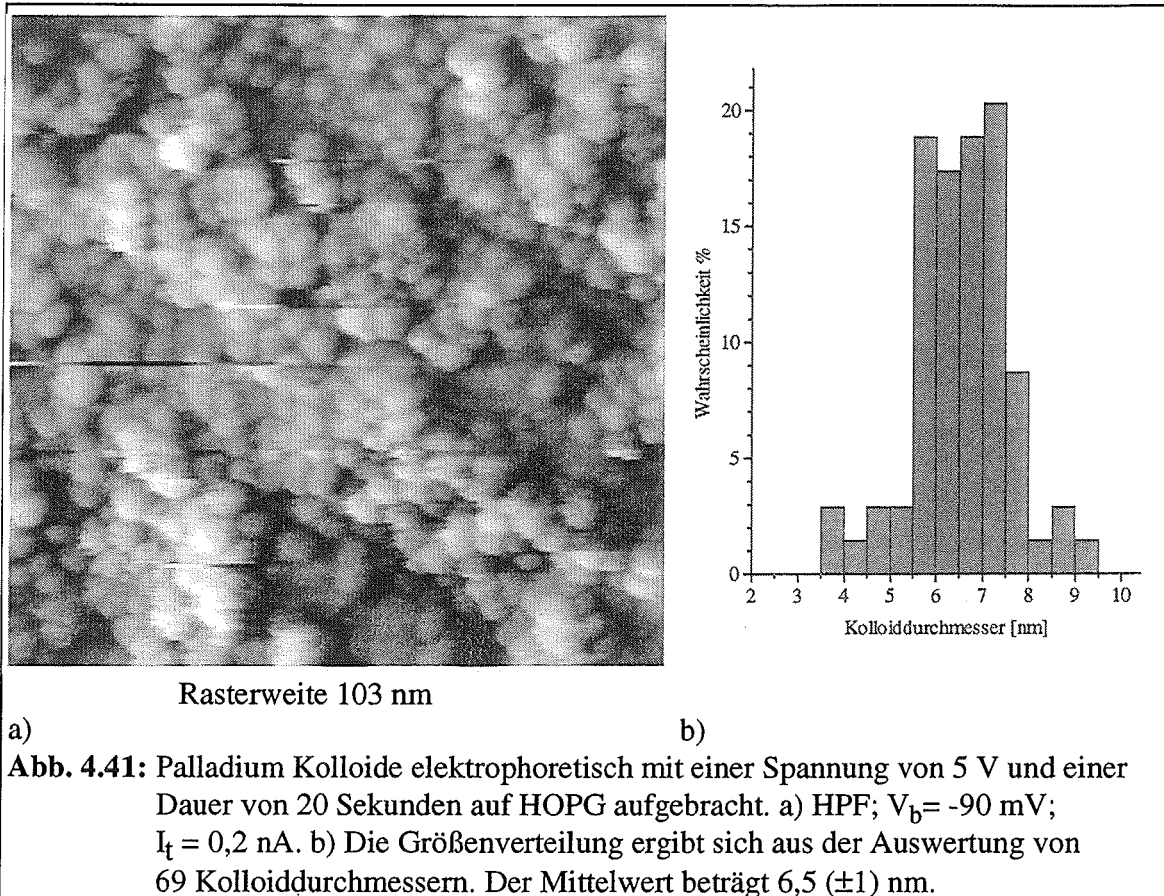
Offensichtlich besteht ein Widerspruch zwischen dem elektrochemischen Verhalten der so präparierten Proben, welches auf die Adsorption von Edelmetallkolloiden hinweist, und der Abbildung mit dem STM, in denen diese Kolloide nicht zu finden sind. Möglicherweise

werden die Cluster während des Rasterns aus dem Bildbereich herausgeschoben. In diesem Fall ist die laterale Kraftwechselwirkung zwischen Tunnelspitze und Kolloid größer als die entsprechende Komponente der Bindungskraft zwischen Metallkolloid und dem Substrat. Ähnliches wurde bereits im Abschnitt 4.2 bei der Abbildung von elektrochemisch auf Graphit abgeschiedenen Platin beobachtet. An dieser Stelle wurde darauf hingewiesen, daß die Kraftwechselwirkung von der Wahl des Tunnelwiderstands abhängt [216]. Versuche, durch Wahl eines großen Tunnelwiderstands die Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Probe zu verringern, führten zu keiner Veränderung in den Tunnelbildern.

Eine anderer Ansatz, Palladiumcluster auf Graphit abzubilden, besteht darin, die Wechselwirkung zwischen Substrat und Kolloid zu vergrößern. Zu diesem Zweck wurden die Kolloide mit einer elektrophoretischen Methode auf das Graphitsubstrat aufgebracht. Hierbei wird nach dem Eintauchen des Substrats in die Kolloidlösung eine Spannung von einigen Volt zwischen diesem und einer Gegenelektrode angelegt. Durch das elektrische Feld werden die Kolloide polarisiert. Diese induzierten Dipole wandern in räumlich inhomogenen elektrischen Feldern, wie sie zum Beispiel in der Nähe der Oberfläche auftreten, in Richtung größer werdender Feldstärke. Sie scheiden sich dann an den entsprechenden Stellen der Oberfläche ab.

In dem hier beschriebenen Fall wurden an die Probe positive Spannungen zwischen 2,5 V und 20 V für eine Dauer von 15 Sekunden bis zu 3 Minuten angelegt.

In den STM-Abbildungen der so präparierten Proben zeigt sich je nach gewählten Präparationsparametern eine unterschiedlich rauhe Oberfläche. In Bild 4.41.a ist eine Probenoberfläche dargestellt, bei der mit einer Spannung von 5 Volt über eine Zeitdauer von 20 Sekunden Kolloide abgeschieden worden sind. Deutlich ist zu erkennen, daß die Oberfläche mit 6-7 nm großen kugelförmigen Objekten bedeckt ist. Da solche Strukturen ohne die Präparation in einer Kolloidlösung nicht auf dem HOPG-Substrat zu finden sind und sie etwa die gleiche Größe wie die Palladiumkolloide in der Lösung haben, liegt der Schluß nahe, daß es sich um die Metallkolloide handelt.



Die Anordnung der Kolloide auf der Oberfläche erscheint ungeordnet, die Höhenvariation beim Abbilden von größeren Probenbereichen beträgt wenige Kolloidlagen. Wird die Abscheidespannung und die Abscheidedauer vergrößert, so bleibt der Aufbau der Oberfläche aus etwa gleichgroßen Kolloiden weiter erhalten. In größeren Bildausschnitten wird aber deutlich, daß sich die Kolloide nun zu Haufen zusammenlagern. Bei einer Abscheidespannung von 20 V und einer Abscheidedauer von 3 Minuten besitzen diese Agglomerate einen Durchmesser von 35-70 nm und eine Höhe von bis zu 70 nm.

Die größere Rauigkeit der Oberfläche, die bei der längeren Abscheidung entstanden ist, läßt sich unter der Annahme erklären, daß die Diffusion der Metallkolloide auf dem Metallkolloidfilm klein im Vergleich zur Abscheiderate ist. Unter diesen Voraussetzungen verbleiben die Kolloide an der Stelle, an der sie die Elektrodenoberfläche erreicht haben. Statistisch auftretende Schwankungen in der Oberflächenhöhe werden verstärkt, da die hervorstehende Oberflächenstellen Feldgradienten erzeugen, die die elektrophoretische Abscheidung lokal verstärken. Ausgehend von dem sehr glatten Graphitsubstrat wird somit der Film mit zunehmender Schichtdicke rauher.

Für eine stabile Abbildung der Metallkolloide müssen Abscheidespannung und Dauer hinreichend groß gewählt werden. So ließen sich beispielsweise bei einer Spannung von 2,5 V und einer Dauer von 15 Sekunden keine Metallkolloide auf der Oberfläche finden. Dieses Verhalten ist zu erwarten, da die Methode des Dip-coatings den Grenzfall der

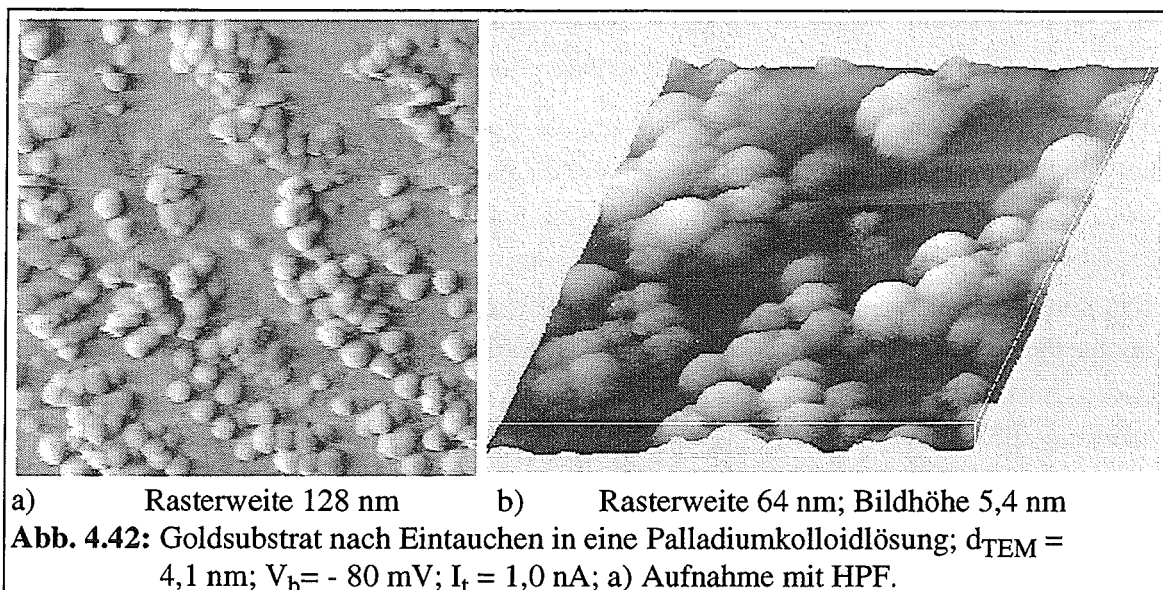
elektrophoretischen Abscheidung ohne äußere Spannung darstellt und sich bei dieser Methode keine Kolloide in den STM-Aufnahmen finden ließen.

Für die stabile Abbildung der Kolloide auf Graphit scheint eine minimale Bedeckung notwendig zu sein, die durch Dip-Coating oder die elektrophoretische Abscheidung über zu kurze Zeiten nicht erreicht werden kann. Auf keiner Probe konnten isolierte Partikel beobachtet werden. Möglicherweise ist die Haftung zwischen einem isolierten Partikel und dem Substrat schwächer als die Wechselwirkung zwischen Spitze und Partikel, so daß solche Partikel verschoben werden. Erst wenn die Partikel einen großflächigen Verbund bilden, reicht die Wechselwirkung zwischen dem Verbund und dem Substrat aus, um die lokal angreifende Wechselwirkung zur Spitze zu kompensieren. Ähnliches ist bereits im Abschnitt 4.2 bei der elektrochemischen Platinabscheidung auf Graphit beobachtet worden. Auch hier konnten nur großflächig vernetzte Platinbereiche stabil abgebildet werden.

Zur besseren Bewertung der Größenverteilung der Kolloide wurden die Kolloiddurchmesser statistisch ausgewertet. Wie die Auftragung (siehe Bild 4.41.b) zeigt, beträgt der mittlere Kolloiddurchmesser 6,5 nm mit einer Standardabweichung von 1 nm. Der so bestimmte mittlere Kolloiddurchmesser ist signifikant größer als der Durchmesser der Metallkerne, wie er durch TEM-Messungen bestimmt worden ist; dieser betrug 4,1 nm. Es stellt sich nun die Frage, ob die Differenz in den Durchmessern auf Grund der unterschiedlichen Abbildungsmethode oder auf Grund der unterschiedlichen Präparation hervorgerufen wird. So könnte es bei der elektrophoretischen Präparation zu einem Ablösen der Ligandenhülle kommen. Damit wäre die stabilisierende Wirkung der Ligandenhülle nicht mehr gegeben und benachbarte Kolloide könnten durch Oberflächendiffusion zusammensintern. Gegen diese Erklärung spricht die immer noch enge Größenverteilung, die sich durch den oben geschilderten Prozeß wesentlich verbreitern müßte [227].

Dennoch ist es wünschenswert, den Einfluß der unterschiedlichen Präparation auf die gefundene Differenz in den Kolloiddurchmessern ausschließen zu können. Zu diesem Zweck wurde ein anderes Substrat gewählt und die Kolloide durch Dip-Coating auf eine Goldoberfläche aufgebracht. Aus den Erfahrungen zur Metallabscheidung auf Graphit und Gold ist bekannt, daß sich Metallcluster mit dem Rastertunnelmikroskop wesentlich einfacher auf Gold als auf Graphit abbilden lassen [149].

In Abbildung 4.42 ist eine Oberfläche dargestellt, die sich nach dem Dip-Coating eines Goldsubstrats in einer Palladiumkolloidlösung ergibt. Der durch TEM-Aufnahmen bestimmte Durchmesser der Kolloide in der Lösung betrug 4 nm.



In den STM-Aufnahmen zeigt sich eine Oberfläche, die mit vielen etwa 7 nm großen kugelförmigen Objekten bedeckt ist. Diese Objekte sind für das Goldsubstrat untypisch und werden deshalb als adsorbierte Palladiumkolloide identifiziert.

In vielen Aufnahmen lassen sich zwischen den Kolloiden flache Bereiche erkennen. Innerhalb dieser flachen Bereiche ist ein Stufenverlauf zu beobachten, wie er für das Goldsubstrat typisch ist. Man kann deshalb davon ausgehen, daß es sich bei diesen Stellen um die unbedeckte Goldoberfläche handelt. Die Stufen werden im Vergleich zum unbedeckten Substrat weniger scharf abgebildet (vergleiche Bild 4.8). Vermutlich sind auf der Oberfläche auch freie Ligandenmoleküle oder organische Verunreinigungen des Lösungsmittels adsorbiert. Um dies zu überprüfen, wurde eine Probe in Ethanol gereinigt. Nach diesem zusätzlichen Präparationsschritt wurden die Stufen des Goldsubstrats wesentlich schärfer abgebildet. Hinweise auf eine Kontamination der Oberfläche durch organische Verunreinigungen hatten sich bereits in den elektrochemischen Untersuchungen des letzten Abschnitts ergeben.

Ähnlich wie bei den elektrophoretisch auf Graphit aufgetragenen Kolloiden ist die Anordnung der Kolloide auf der Oberfläche ungeordnet. Es ließen sich neben vollkommen mit Kolloiden bedeckten Oberflächenbereichen nun auch isolierte Kolloide finden. Eine bevorzugte Adsorption der Kolloide an bestimmten Oberflächenstellen, wie zum Beispiel an Stufen, läßt sich nicht feststellen.

Die Möglichkeit, isolierte Kolloide stabil mit dem STM abbilden zu können, macht deutlich, daß die Stärke der Kolloid-Bindung zum Goldsubstrat größer als zum Graphitsubstrat ist. Diese Beobachtung steht im Einklang mit den Erfahrungen, die bei der elektrochemischen Metallabscheidung auf beiden Substraten gewonnen worden sind [149].

Eine Auswertung der Partikeldurchmesser zeigt, daß der aus STM-Aufnahmen bestimmte mittlere Durchmesser (d_{STM}) wesentlich größer ist als der aus TEM-Messungen bestimmte

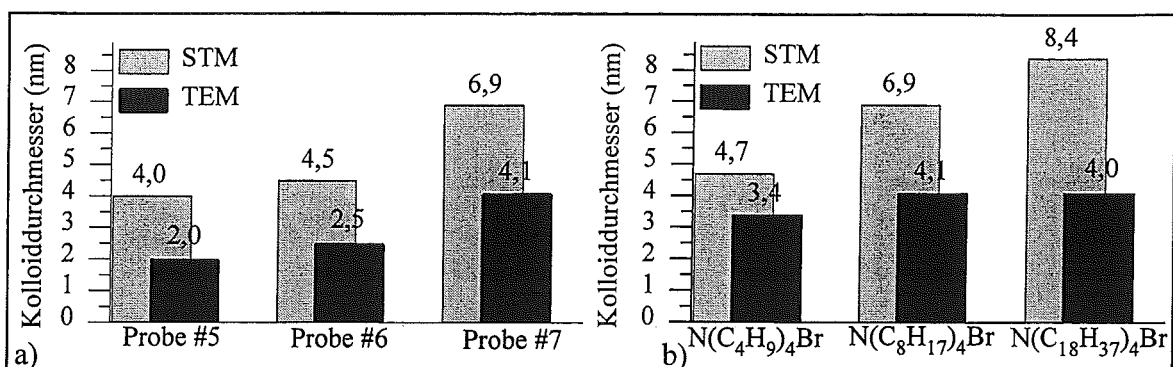


Abb. 4.43: Vergleich zwischen den aus STM und TEM-Messungen bestimmten Durchmesser. a) Kolloide mit gleichem Liganden ($N(C_4H_9)_4Br$) und unterschiedlichen Metallkerndurchmessern, b) Kolloide mit unterschiedlichen Liganden und ähnlichen Metallkerndurchmessern.

Durchmesser (d_{TEM}). In TEM-Messungen wird das Bild der Streuquerschnitte für Elektronen aufgenommen. Die Atome im Metallcluster besitzen einen Streuquerschnitt, der sich wesentlich von dem des Graphitsubstrats unterscheidet. Für die Ligandenhülle ist dies nicht der Fall. Infolgedessen sind in den TEM-Messungen die zweidimensionalen Projektionen der Metallkerne ohne Ligandenhülle zu erkennen. In den STM-Messungen fährt die Spitze eine Fläche konstanter Tunnelleitfähigkeit ab. Der vergrößerte Kolloiddurchmesser bedeutet, daß sich die Spitze schon in einem gewissen Abstand vor dem Metallkern von dem Substrat entfernt. Die Eigenschaften des Tunnelübergangs ändern sich also innerhalb einer gewissen Umgebung um den Cluster.

Um die gefundene Größendifferenz genauer zu studieren, wurden mehrere Proben mit unterschiedlicher Kolloidgröße und unterschiedlicher Ligandenlänge untersucht. Für jede Probe wurden etwa 100 Partikel für die Bestimmung von d_{STM} und d_{TEM} ausgewertet (siehe Abb. 4.43).

In allen Fällen stellte sich heraus, daß d_{STM} größer als d_{TEM} ist. Abbildung 4.43.a zeigt einen Vergleich zwischen Kolloiden, deren Ligandenketten gleich sind und die sich nur durch die Größe ihrer Metallkerne voneinander unterscheiden. Die Größendifferenz zwischen d_{STM} und d_{TEM} beträgt 2,0 - 2,7 nm und ist annähernd unabhängig vom Durchmesser des Metallkerns.

In Abbildung 4.43.b sind Messungen an Kolloiden mit ähnlich großen Metallkernen und drei unterschiedlichen Liganden gegenübergestellt. Die Differenz zwischen d_{STM} und d_{TEM} hängt stark von den verwendeten Liganden also insbesondere von der Länge der Ligandenkette ab. Für den kleinsten Liganden mit einer Alkylkettenlänge von vier Kohlenstoffatomen beträgt er 1,3 nm, für den größten Liganden mit einer Kette aus 18 Kohlenstoffatomen beträgt er 4,4 nm.

Es stellt sich nun die Frage nach der Ursache der Größendifferenz. Eine Möglichkeit besteht darin, daß es sich um ein Abbildungsartefakt der Tunnelmikroskopie handelt. So fließt der Tunnelstrom in tunnelmikroskopischen Untersuchungen stets entlang der

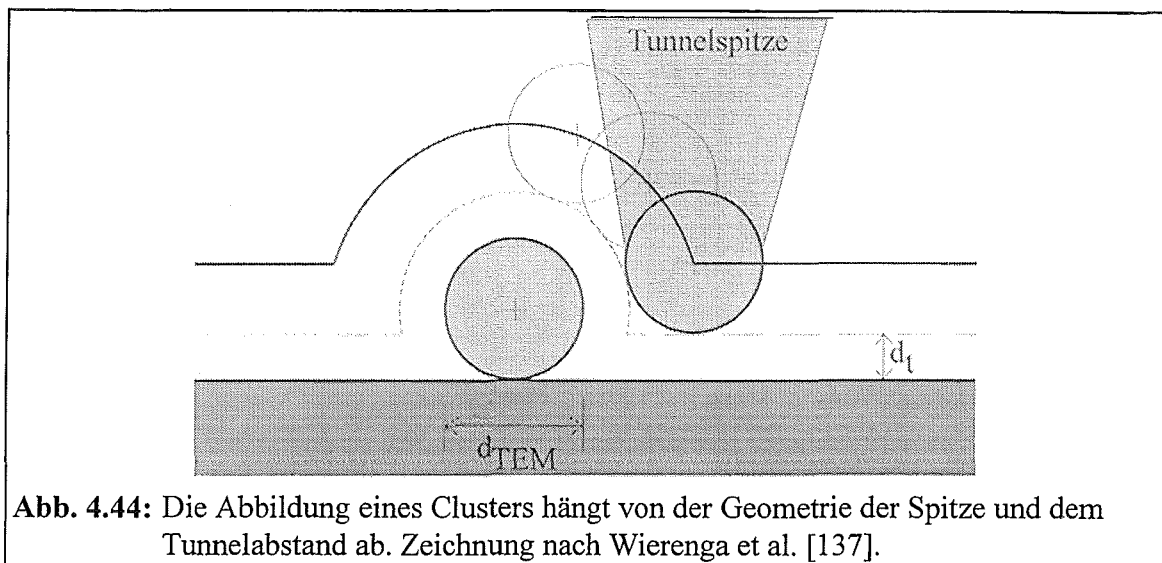


Abb. 4.44: Die Abbildung eines Clusters hängt von der Geometrie der Spitze und dem Tunnelabstand ab. Zeichnung nach Wierenga et al. [137].

kürzesten Verbindung zwischen Spitze und Probe. An steilen Strukturen kann es zum Tunneln in horizontaler Richtung kommen (siehe Abbildung 4.44). Der Durchmesser von kugelförmigen Partikeln wäre dadurch um den doppelten Tunnelabstand vergrößert. Folgt man dieser Erklärung, dann bedeutet die gefundene Größendifferenz einen Tunnelabstand von 1,0 - 1,4 nm, was im Einklang mit gängigen Abschätzungen für diese Größe steht. Zusätzlich stellt das Bild, wie in Abschnitt 2.1.1 erläutert, eine Faltung aus Proben-geometrie und Spitzengeometrie dar. Das heißt, der Durchmesser eines Clusters erscheint im STM durch die Abmaße der Spitze vergrößert.

Diese Argumentation wird in der Literatur sehr häufig geführt [137, 210]. So finden z.B. Wierenga et al. [137] in einer STM-Untersuchung von ligandenstabilisierten Palladium-clustern, daß der Clusterdurchmesser im STM wesentlich größer ist als der Durchmesser der eingesetzten Palladiumpartikel. Sie gehen davon aus, daß auf der Tunnelspitze ein Metallcluster adsorbiert ist, und erklären den vergrößerten STM-Durchmesser durch die Faltung aus Spitzen und Proben-topographie.

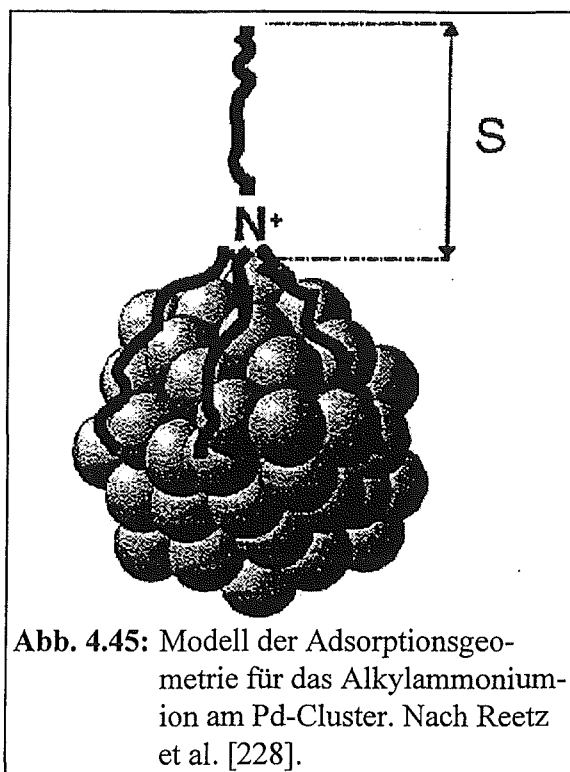
Das dargestellte Modell kann nur eine konstante Differenz in den Durchmessern erklären. Die gefundene Abhängigkeit der Differenz von der Kettenlänge läßt sich so nicht erklären. Diese Korrelation weist darauf hin, daß die Ligandenketten durch das STM mit abgebildet werden. Die Abbildung einer Ligandenhülle wurde bereits früher bei Triphenylphosphin bedeckten Au_{55} Cluster beobachtet [229].

In diesem Fall sollte die gefundene Differenz der doppelten Dicke der Ligandenhülle entsprechen. Geht man davon aus, daß die Liganden mit den α -Methylgruppen am Kolloid adsorbiert sind (siehe Abb. 4.45), so läßt sich die Dicke der Ligandenschicht in Abhängigkeit von der Alkylkettenlänge berechnen [228].

Ein Vergleich zwischen den experimentell bestimmten und den berechneten Werten zeigt, daß beide in guter Übereinstimmung miteinander stehen (siehe Tabelle 4.1).

Aus dem Vergleich von STM und TEM-Aufnahmen ergibt sich also, daß die organischen Liganden in den tunnelmikroskopischen Aufnahmen mit abgebildet werden. Das bedeutet, daß die Anwesenheit der Ligandenhülle den Tunnelprozeß so sehr verändert, daß die Spitze über der Hülle zurückgezogen wird. Bevor die mögliche Ursache für den Einfluß der Ligandenhülle auf den Tunnelprozeß diskutiert wird, soll zunächst noch die in den STM-Aufnahmen enthaltene Höheninformation dargestellt werden.

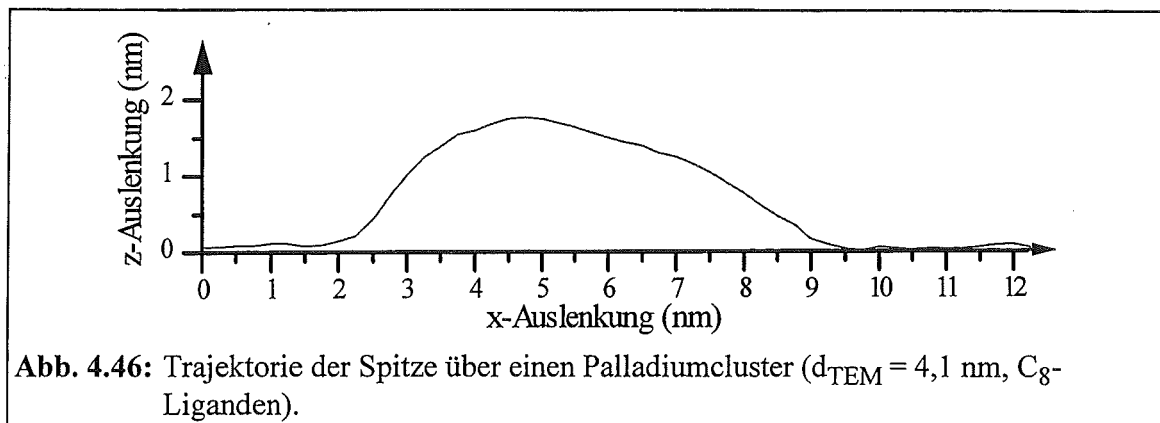
Die statistische Auswertung der Clusterhöhe zeigt, daß die Werte innerhalb einer Aufnahme sehr ähnlich sind, während sie zwischen Aufnahmen mit unterschiedlichen Tunnelspitzen beträchtlich differieren. Die gemessenen Höhen sind kleiner als der Durchmesser der eingesetzten Metallkerne. Für eine Probe aus 4,1 nm großen Metallkernen, die mit C₈-Liganden umgeben sind, ergibt sich zum Beispiel eine durchschnittliche Höhe von 2,4 nm.



Alkylkette	S berechnet	(d _{STM} -d _{TEM})/2
C ₄ H ₈	0,70 nm	0,65 nm
C ₈ H ₁₇	1,10 nm	1,20 nm ⁴⁶
C ₁₈ H ₃₇	2,40 nm	2,20 nm

Tab. 4.1: Berechneter und experimenteller Wert für die Dicke der Ligandenhülle nach [228].

⁴⁶Über Proben mit unterschiedlichem Durchmesser gemittelt (d_{TEM} zwischen 2,0 und 4,1 nm; Probennummer #5, #6 und #7 in Tabelle 3.1).



In Abbildung 4.46 wird der Weg der Spitze über einen Cluster dieser Probe als x-z-Trajektorie vorgestellt. Es ist eine runde Trajektorie mit einer Höhe von 1,7 nm und einem Durchmesser von 7,1 nm zu erkennen.

Generell fanden sich bei der Auswertung der STM-Bilder Trajektorien mit rundem, trapezförmigem bis hin zu dreieckigem Charakter. Da die Trajektorien innerhalb eines Bildes einander sehr ähnlich sind, sich aber beträchtlich für verschiedene Aufnahmen der gleichen Probe voneinander unterscheiden können, kann man davon ausgehen, daß die Form der Trajektorie maßgeblich durch die Spitzengeometrie beeinflusst wird. Unterschiedliche Werte der Barrierenhöhe über dem Cluster und über dem Substrat führen zu einer Veränderung des Tunnelabstands und können dadurch die Trajektorie zusätzlich verändern. Demnach ist es nicht möglich, die tatsächliche dreidimensionale Form der Kolloide aus der gemessenen Trajektorie zu bestimmen.

Die mit dem STM gemessene Clusterhöhe ergibt sich aus der tatsächlichen Clusterhöhe und einer möglichen Differenz im Tunnelabstand. Unter der Annahme, daß der Tunnelabstand zwischen Kolloid und Spitze der gleiche ist wie zwischen Substrat und Spitze, stellen die gemessenen Clusterhöhen eine Abschätzung für die tatsächlichen Clusterhöhen dar. Unter dieser Annahme ist die Form der Kolloide auf der Oberfläche nicht kugelförmig sondern eher ellipsoid. Unter der weiteren Annahme, daß die Kolloide in der Lösung eine kugelförmige Gestalt besitzen, bedeutet dies eine Deformation der adsorbierten Kolloide auf der Oberfläche. Eine Deformation von adsorbierten Clustern wurde auch von anderen Gruppen beobachtet.

So fanden Mahoney et al. [227] im Vergleich zwischen AFM und TEM-Messungen eine Deformation von Goldclustern auf unterschiedlichen Substraten. Die gefundenen Werte konnten gut durch ein Modell erklärt werden, das von einer durch das Substrat induzierten plastischen Deformation bei der Adsorption ausgeht.

Die substratinduzierte Deformation wird nicht allein auf das Goldsubstrat beschränkt sein, sondern auch auf dem TEM-Substrat stattfinden. Das bedeutet, daß die TEM-Messungen nur eine obere Abschätzung für den wahren Wert der Kolloiddurchmesser in der Lösung darstellen.

Aus den strukturellen Untersuchungen läßt sich zusammenfassend festhalten, daß die gemessene Höhe auf eine Deformation der adsorbierten Kolloide hinweist. Für die aus STM und TEM-Messungen bestimmten Kolloiddurchmesser besteht eine Differenz, die in guter Näherung der Dicke der Ligandenhülle entspricht. Diese Beobachtung läßt sich dadurch erklären, daß die Liganden in den STM-Aufnahmen mit abgebildet werden. Dies bedeutet aber, daß die Liganden einen elektrischen Widerstand besitzen müssen, der kleiner als der Tunnelwiderstand ist. Dies impliziert, daß es Molekülzustände in der Nähe des Fermi-Niveaus geben muß.

Durch den Vergleich von STM-Bildern, die von der gleichen Probenstelle mit unterschiedlichem Tunnelwiderstand aufgenommen worden sind, läßt sich der Einfluß des Tunnelwiderstands auf die Abbildung der Kolloide studieren. Die abgebildete Clusterform zeigte keine Abhängigkeit vom verwendeten Tunnelwiderstand. Falls Änderungen auftreten, so sind diese kleiner als die Auflösungsgrenze der entsprechenden Bilder, also etwa ein hundertstel Nanometer für die Höhe und einige Zehntel Nanometer für den Durchmesser der Cluster. Das bedeutet, daß der elektrische Widerstand von der Oberfläche der Ligandenhülle bis zum Substrat kleiner als der kleinste verwendete Tunnelwiderstand, in diesem Fall 6,6 M Ω , ist.

Die Kolloide wurden auch durch orts aufgelöste Tunnelspektroskopie untersucht. In einem Spannungsbereich von -1 V bis +1 V zeigen sich keine signifikanten Unterschiede zwischen Spektren, die auf einem Cluster, am Rand eines Clusters und auf dem Substrat aufgenommen wurden. Die Spektren besitzen einen ohmschen Charakter, das heißt, es gibt in diesem Spannungsintervall keine Hinweise auf eine Bandlücke oder auf Energieniveaus mit hoher elektronischer Zustandsdichte.

Die gefundene Leitfähigkeit der Liganden steht im Einklang mit anderen Messungen, die gezeigt haben, daß Alkanketten mit dem Tunnelmikroskop abgebildet werden können. Ein häufig studiertes System sind Alkanthiole auf Goldoberflächen, die eine selbstorganisierte Monolage ausbilden. Durch kombinierte AFM- und STM-Untersuchungen wurde für dieses System gezeigt, daß die Tunnelspitze höchstens einige Zehntel Nanometer in diese Monolage eindringt [230]. Einen Überblick über viele weitere Beispiele, welche die Abbildbarkeit von Filmen aus großen organischen Molekülen demonstrieren, geben die Artikel [231, 232].

Da eine Elektronenleitung über Moleküle, die kein konjugiertes π -System besitzen, unerwartet ist, stellt sich die Frage nach der Ursache für die hier beobachtete Leitfähigkeit [124]. Zunächst fallen einige strukturelle Aspekte der organischen Moleküle auf. So handelt es sich um einen dichten Film aus adsorbierten Molekülen. Bei der Adsorption kann es zu einem Ladungstransfer zwischen Molekül und Oberfläche kommen, der die Zustandsdichte der Moleküle energetisch verschiebt. Dadurch können Zustände in die Nähe des Fermi-Niveaus gelangen, die sonst weit von diesem entfernt liegen. Findet eine elektronische Wechselwirkung zwischen Molekül und Substrat statt, so werden die

Molekülzustände um einen Betrag verbreitert, welcher der mittleren Verweilzeit der Elektronen im Molekül entspricht. Durch die dichte Packung können diese Prozesse nicht nur zwischen einem adsorbierten Molekül und dem Substrat sondern auch zwischen benachbarten Molekülen stattfinden. Außerdem befinden sich in der Kolloidhülle Gegenionen, die als Donatoren mit zusätzlichen elektronischen Zuständen verbunden sein können. Insgesamt erscheint es möglich, daß durch die Struktur der adsorbierten Moleküllage eine Zustandsdichte innerhalb der Kolloidhülle entsteht, die eine elektronische Leitfähigkeit ermöglicht.

XPS-Messungen⁴⁷ an Langmuir-Blodgett-Filmen zeigten, daß diese eine elektronische Zustandsdichte in der Nähe der Fermi-Energie besitzen [233]. Die Autoren vermuten, daß durch die elektronische Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat ein Polymer-Metall-Adsorptionskomplex mit neuen elektronischen Eigenschaften gebildet wird. Auch UPS-Messungen⁴⁸ an adsorbierten Alkanthiolen zeigten eine Veränderung der Oberflächenzustandsdichte in der Nähe der Fermi-Energie durch die Bildung von chemischen Bindungen [234].

Ein weiterer beachtenswerter Aspekt liegt in der Natur des tunnelmikroskopischen Experiments. So ist der Strom zwischen Spitze und Ligandenhülle zwar auf einen kleinen räumlichen Bereich beschränkt, der Transport der Elektronen in der Ligandenhülle muß aber nicht über einzelne Alkanketten erfolgen. So kann der Strom durch weitere Tunnelprozesse innerhalb der Ligandenhülle über einen größeren Bereich verteilt werden. Insofern besitzen konventionelle Leitfähigkeitsmessungen mit einer homogenen Stromdichteverteilung nur eine bedingte Aussagekraft für die tunnelmikroskopisch gefundene Leitfähigkeit. Weiterhin ist fraglich, ob die Beschreibung der elektronischen Zustandsdichte als Gleichgewichtszustand bei den auftretenden hohen Stromdichten zulässig ist. Zusätzlich zu diesen auf den Strom bezogenen Aspekten des Tunnel-experiments ist zu berücksichtigen, daß zwischen Spitze und Oberfläche Kräfte wirken. So weisen kombinierte AFM/STM/STS Messungen darauf hin, daß die durch diese Wechselwirkungskräfte verursachte Deformation des organischen Adsorbatfilms seine Leitfähigkeit wesentlich verändert [230].

⁴⁷XPS für X-Ray Photoemission Spectroscopy; Röntgenphotoemissionsspektroskopie

⁴⁸Ultraviolet-Photoemission Spectroscopy; Ultraviolett-Photoemissionsspektroskopie

Untersuchung der strukturellen Stabilität mit Hilfe der in-situ Rastertunnelmikroskopie

Im Abschnitt 4.3.1 sind einige elektrochemische Eigenschaften der Kolloide in Abhängigkeit der Alterung untersucht worden. Aus der zeitlichen Entwicklung der Wasserstoffadsorptionsladung wurde auf eine Abnahme der freien Platinoberfläche geschlossen. Auch die Lage des Oxidreduktionspeaks veränderte sich mit zunehmender Alterung, was ebenfalls auf eine strukturelle Änderung der Kolloide hinweist. Mit Hilfe der in-situ Rastertunnelmikroskopie lassen sich solche strukturellen Veränderungen messen und die in Abschnitt 4.3.1 aufgeführten Modelle überprüfen.

Es wurden 4 nm große Platinkolloide, die mit einer Tetraoctylammoniumbromid-Ligandenhülle ($(C_8H_{17})_4NBr$) umgeben sind, in THF gelöst⁴⁹. Ein Tropfen dieser Lösung wurde auf ein polykristallines Goldblech aufgebracht und die Probe nach dem Verdampfen des Lösungsmittels in das Rastertunnelmikroskop eingebaut. Die STM-Messungen erfolgten unter Potentialkontrolle in 10 mM $HClO_4$. Zwischen den STM-Messungen wurde das Potential zyklisch variiert. Der Potentialbereich wurde schrittweise bis zur Gasentwicklung an beiden Umkehrpotentialen erweitert (0 V und 1,65 V). Während der Potentialdurchläufe wurde die Tunnelspitze um etwa 200 nm von der Probe zurückgezogen, um einen möglichen Einfluß der Spitze auf die Oberflächenprozesse zu verringern. Das Spitzenpotential betrug 0,5 V und das Probenpotential wurde während der STM-Messungen auf einem Wert von 0,7 V gehalten.

In den STM-Aufnahmen der frisch präparierten Probe besitzen die Kolloide einen Durchmesser von 6-7 nm. Dies entspricht der Summe aus dem Metallkerndurchmesser ($d_{TEM} = 4$ nm) und der doppelten Dicke der Ligandenhülle ($S = 1,1$ nm). Das bedeutet, daß die Ligandenhülle auch in wäßriger Perchlorsäurelösung erhalten bleibt und, wie bei den an Luft durchgeführten Messungen, durch das STM abgebildet wird.

⁴⁹ Probe #1 in Tabelle 3.1.

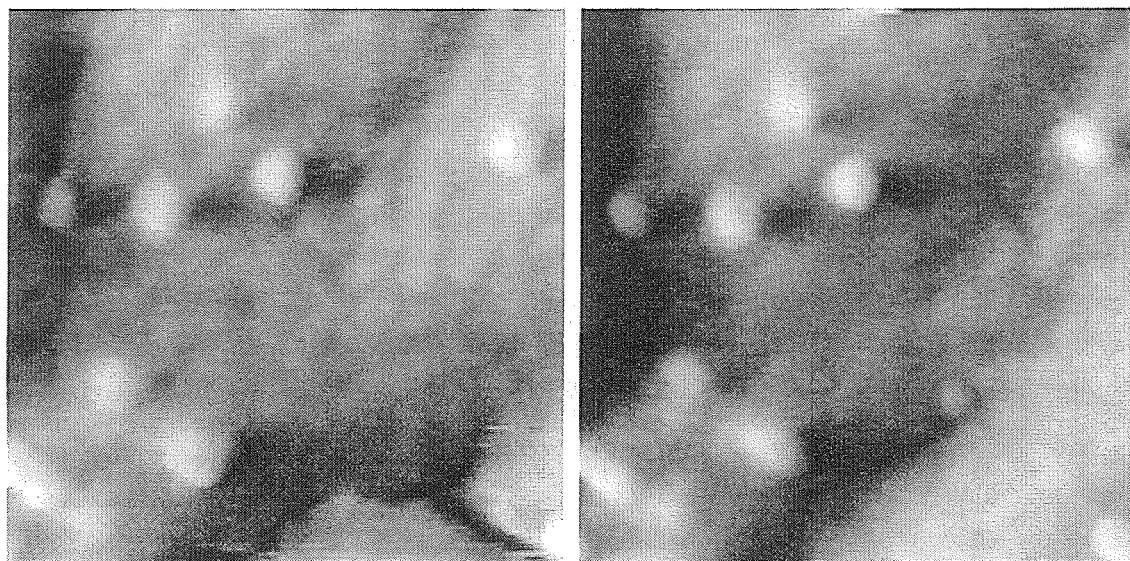


Abb. 4.47: Abbildung von ligandenstabilisierten Platinkolloiden ($d_{\text{TEM}} = 4 \text{ nm}$) auf Gold vor und nach einer elektrochemischen Alterung. Rasterweite 64 nm; $U = 0,7 \text{ V}$; $U_t = 0,5 \text{ V}$; ($V_b = -0,2 \text{ V}$); $I_t = 0,5 \text{ nA}$; HPF. Alterung durch insgesamt 23 Potentialdurchläufe zwischen 0 V und 1,55 V.

Im Verlauf der elektrochemischen Alterung zeigen sich keine Änderungen in der räumlichen Anordnung der Kolloide (siehe Abbildung 4.47). Wird das Potential in den gleichen Grenzen wie für die im Abschnitt 4.3.1 beschriebene elektrochemische Charakterisierung (0,06 V und 1,55 V) zyklisch variiert, so treten auch nach mehr als 30 Durchläufen keine systematischen Änderungen in den Durchmessern einzelner Kolloide auf. Erst bei einer Vergrößerung des oberen Umkehrpotentials auf 1,65 V verringert sich der mittlere Durchmesser der Kolloide innerhalb von 20 Potentialdurchläufen um etwa 1 nm. Diese Abnahme des Kolloiddurchmessers kann sowohl durch eine Änderung der Ligandenhülle als auch durch eine Verringerung des Metallkerndurchmessers hervorgerufen werden.

Bei den sehr positiven Werten des oberen Potentialumkehrpunkts machen sich zwei Effekte störend bemerkbar. Durch die Oxidation- Reduktionszyklen wird die Oberflächentopographie des Goldsubstrats verändert. In Abbildung 4.47 lässt sich beispielsweise am unteren Bildrand ein veränderter Stufenverlauf erkennen. Die über viele Potentialdurchläufe akkumulierten Veränderungen der Substratoberfläche erschweren die Positionsbestimmung einzelner Cluster. Schwerwiegender ist die bei diesen Potentialen auftretende Gasentwicklung an der Probe. Die Gasentwicklung verändert häufig die Abbildungseigenschaft der Spitze. Es entstehen zum Beispiel Doppelspitzen oder die Form aller Cluster wird von einem Bild aufs nächste in der gleichen Weise verändert abgebildet. Diese Instabilitäten in der Abbildungseigenschaft nehmen mit größer werdendem oberen Potentialumkehrpunkt zu und verhindern eine Untersuchung der Elektrodenalterung für Umkehrpotentiale jenseits von 1,65 V.

In den im Abschnitt 4.3.1 beschriebenen elektrochemischen Untersuchungen an den gleichen ligandenstabilisierten Clustern wurde eine Abnahme der Platinoberfläche um 30-75% festgestellt. Als mögliche Ursachen für diese Abnahme wurde eine teilweise Auflösung des Metalls, eine Veränderung in der Größenverteilung der Cluster durch Ostwaldreifung und eine Glättung der Clusteroberflächen diskutiert. In den STM-Untersuchungen zur Alterung der Kolloide erwiesen sich die Kolloide unter gleichen Potentialbedingungen als strukturell stabil. Insbesondere wurde kein Wachstum von einzelnen Clustern, wie es bei der Ostwaldreifung auftritt, festgestellt. Sollte die Verringerung der Platinoberfläche durch die Auflösung der Kolloide hervorgerufen werden, so würden sich entweder die Durchmesser aller Cluster um etwa 15-50% verringern oder es würden sich einige Cluster vollständig auflösen, während andere in ihrer Größe erhalten blieben. Beide Auflösungsszenarien wurden bei der elektrochemischen Auflösung von Kupferkeimen auf Gold beobachtet [99]. In den hier vorgestellten Messungen wurde weder das Verschwinden einzelner Cluster noch eine Abnahme des Kolloiddurchmessers um 15-50% also um 1-3 nm festgestellt. Eine Auflösung der Kolloide scheint deshalb als Ursache für die Oberflächenabnahme unwahrscheinlich. Die einzige strukturelle Änderung, die zu einer Abnahme der Platinoberfläche führt und dabei keine größeren Änderungen im Kolloiddurchmesser bewirkt, ist die Verringerung der Oberflächenrauigkeit. Da die Ligandenhülle die Abbildung der Clusteroberfläche verhindert, kann dieser Mechanismus jedoch nicht direkt beobachtet werden.

Die Konstanz der Clustergröße während der elektrochemischen Alterung bedeutet außerdem, daß die mitabgebildete Ligandenhülle im Elektrolyten nicht wesentlich modifiziert wird. Dies unterstützt die im letzten Abschnitt angestellte Vermutung, daß ligandenstabilisierte Metallkolloide auch während eines längeren Einsatzes unter technischen Bedingungen nicht agglomerieren werden.

4.4. Isolierte Nanostrukturen auf Graphitoberflächen

4.4.1. Erzeugung isolierter Nanostrukturen

In den letzten beiden Abschnitten zeigte sich, daß die Abbildung von Metallpartikeln auf Graphit mit dem Rastertunnelmikroskop nur bei hoher Metallbelegung möglich ist. Diese Beobachtung wurde durch die Kraftwechselwirkung zwischen Tunnelspitze und Probenoberfläche erklärt, welche groß genug ist, um isolierte Cluster auf dem Graphitsubstrat zu verschieben.

Im Abschnitt 4.2 wurde gezeigt, daß die Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche mit kleiner werdendem Tunnelwiderstand zunimmt. Für die stabile Abbildung der Oberfläche wurde deshalb versucht, den störenden Einfluß der Spitze durch die Wahl eines möglichst großen Tunnelwiderstands zu verringern, beziehungsweise die Kraft durch eine vergrößerte Haftung zwischen Cluster und Graphit zu kompensieren. Es besteht aber andererseits auch die Möglichkeit, diese sehr lokalisierte Wechselwirkung zur gezielten Modifizierung der Oberfläche einzusetzen. So nutzten beispielsweise Eigler et al. [65, 161, 235] die attraktive Wechselwirkung zwischen der Tunnelspitze und verschiedenen Adsorbatatomen, um diese auf der Oberfläche neu zu arrangieren. So faszinierend die Möglichkeit ist, Oberflächen nicht nur atomar abzubilden, sondern auch atomar zu manipulieren, so störend ist die Tatsache, daß die erzeugten Strukturen bei Raumtemperatur auf Grund der Oberflächendiffusion nicht lange beständig sind. Strukturen, die auch bei Raumtemperatur zeitlich stabil sind, müssen deshalb im allgemeinen mesoskopische Abmessungen besitzen.

Eine mögliche Realisierung solcher Strukturen besteht in der Erzeugung von Löchern in einer Graphitoberfläche. Mehrere Gruppen haben gezeigt, daß solche Löcher durch das gepulste Ändern der Tunnelspannung entstehen [158, 160, 236]. Der genaue Mechanismus der Locherzeugung ist derzeit noch umstritten (siehe Abschnitt 2.1.4). Die phänomenologisch als notwendig gefundenen Randbedingungen sind in Abbildung 4.48.a illustriert. Außer einer minimalen Pulsamplitude von 3-4 Volt scheint auch der Wasserpartialdruck

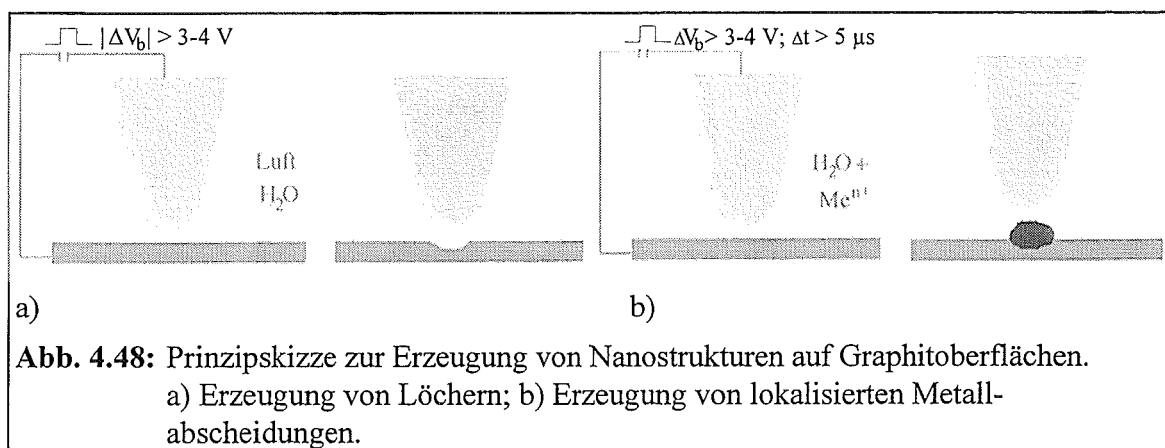


Abb. 4.48: Prinzipskizze zur Erzeugung von Nanostrukturen auf Graphitoberflächen.

a) Erzeugung von Löchern; b) Erzeugung von lokalisierten Metallabscheidungen.

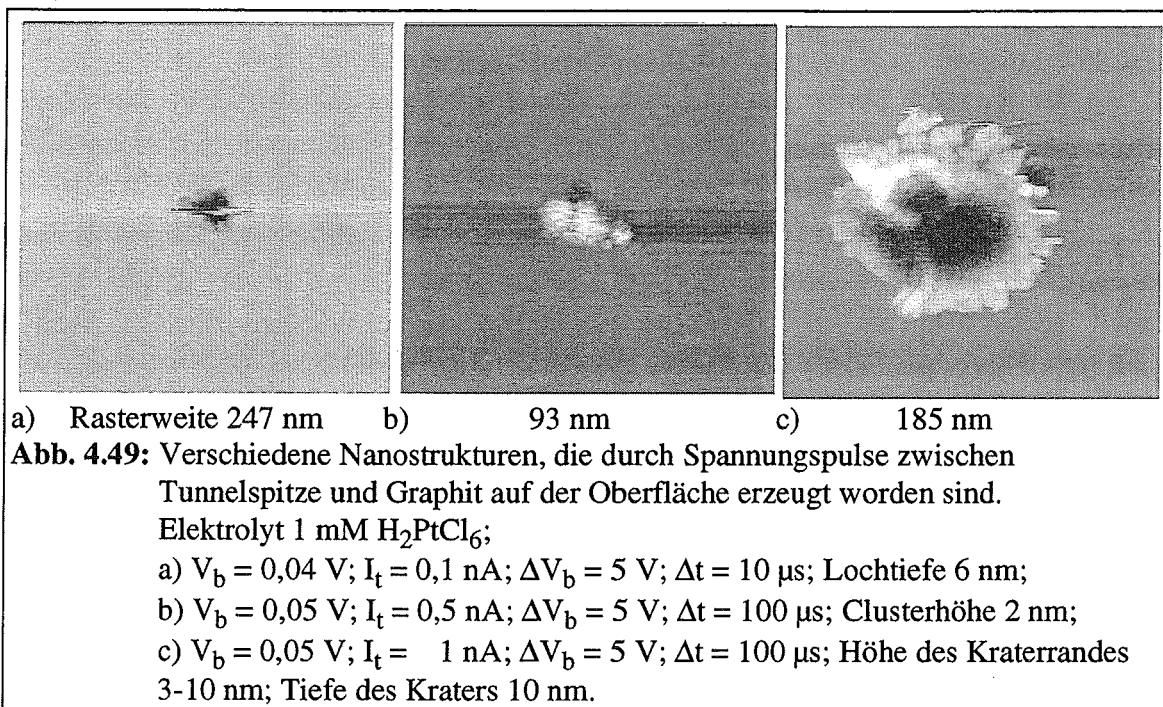
eine wichtige Rolle zu spielen [158].

Das Generieren von Löchern ist auch in wäßrigen Elektrolyten möglich [236]. Wie Penner et al. [166, 167, 232] zeigten, können bei der Zugabe von Metallionen in den Elektrolyten auch Metallcluster mit einem Durchmesser von 15-150 nm und einer Höhe von 2-10 nm erzeugt werden (siehe Abbildung 4.48.b). Die Bildung der Metallcluster scheint in zwei Schritten abzulaufen. In den ersten 5 μ s wird ein Loch erzeugt, in das danach Metall abgeschieden wird [166]. Die Tiefe des Lochs beträgt wenige Atomlagen. Den Messungen zufolge ist die Abscheidung von Kupfer und Silber nur erfolgreich, wenn das Potential der Probe während des Pulses negativ gegenüber dem Potential der Spitze ist. Durch Pulse entgegengesetzter Polarität können vorher erzeugte Metallstrukturen wieder aufgelöst werden.

Eine ähnliches Verankern von Metallclustern in Oberflächendefekten ist auch im Abschnitt 4.2 beobachtet worden. Hier zeigte sich, daß Platincluster in Oxidationslöchern räumlich stabilisiert werden. Für diese Arbeit stellte sich nun die Frage, ob auch Platin durch Spannungspulse zwischen Tunnelspitze und Probenoberfläche unter der Spitze abgeschieden werden kann.

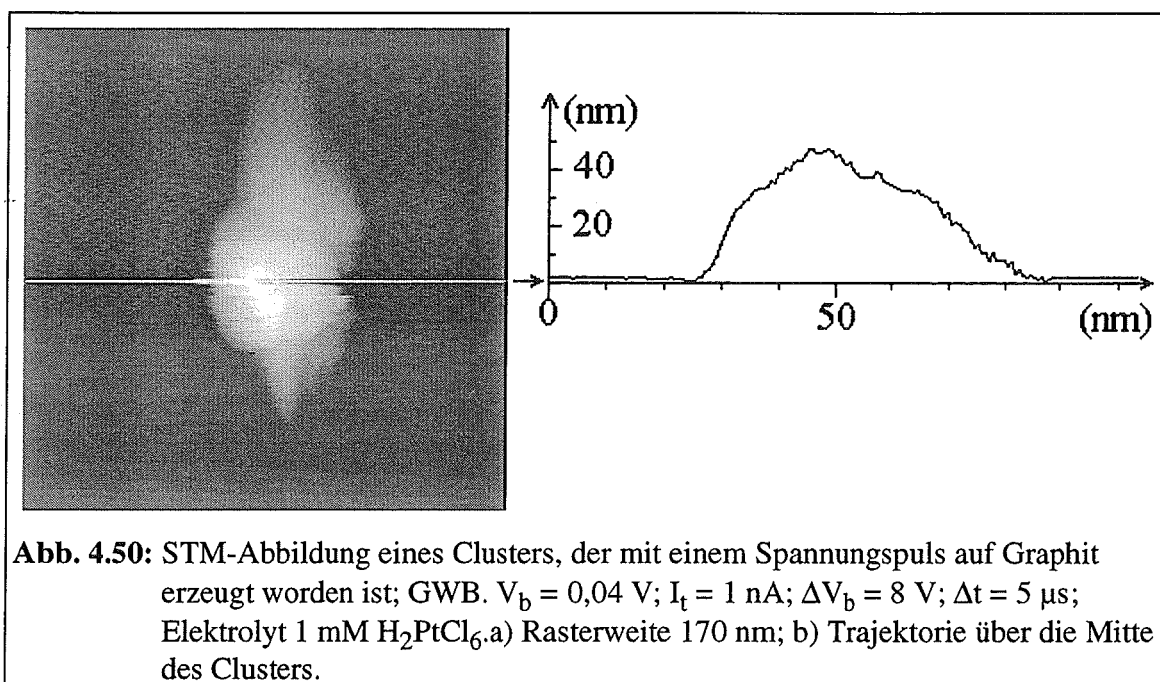
Die zur Erzeugung von Tunnelspannungspulsen notwendige instrumentelle Erweiterung des experimentellen Aufbaus ist bereits im Abschnitt 3.1 beschrieben worden. Im folgenden wird die Konvention benutzt, daß ein positiver Spannungspuls das Vergrößern der Tunnelspannung, also ein relativ zum Probenpotential höheres Spitzenpotential bedeutet. Die Versuche zur Nanostrukturierung wurden in Luft und in 1 mM und 0,1 mM Hexachlorplatinsäure (H_2PtCl_6) durchgeführt. Die Pulsamplitude wurde zwischen ± 10 Volt, die Pulsdauer zwischen 0,1 μ s und 0,1 ms variiert.

In Abbildung 4.49 sind einige Strukturen dargestellt, die durch Spannungspulse in 1 mM Hexachlorplatinsäure (H_2PtCl_6) auf Graphit erzeugt worden sind. Durch die Spannungspulse können sowohl Löcher, Cluster als auch komplexere Strukturen (siehe Abb. 4.49c) erzeugt werden. Die komplexeren Strukturen sind oft aus mehreren Clustern aufgebaut, die um ein gemeinsames Loch herum angeordnet sind.



Cluster, die in 1 mM Hexachlorplatinssäure erzeugt worden sind, besitzen zumeist einen Durchmesser zwischen 20 und 100 nm. Die kleinsten Cluster haben einen Durchmesser von etwa 5 nm, die größten einen Durchmesser von 200-300 nm. Die Clusterhöhe beträgt zwischen 1 und etwa 50 nm. Das Aspektverhältnis, also das Verhältnis zwischen Clusterhöhe und Clusterdurchmesser, liegt meist zwischen 1:5 und 1:15; das heißt, das Profil der Cluster ist relativ flach. In seltenen Fällen wurden auch Cluster mit ähnlicher lateraler und vertikaler Ausdehnung erzeugt. Zwischen den beobachteten strukturellen Parametern und den verwendeten Pulsparametern wurde keine enge Korrelation gefunden. Insbesondere konnten für beide Polaritäten des Pulses Cluster erzeugt werden. Tendenziell werden die Cluster jedoch mit zunehmender Pulsamplitude und Pulsdauer größer. Für Pulsamplituden unter 3 V wurde keine Veränderung der Graphitoberfläche beobachtet. Die Wahrscheinlichkeit, mit der in diesem Elektrolyten Cluster erzeugt werden können, betrug unabhängig von der Polspolarität etwa 30 %. In den anderen Fällen wurde die Probe entweder nicht verändert, es entstanden Löcher oder die oben beschriebenen komplexeren Strukturen. Faßt man die Bildung einzelner Cluster und komplexeren Anordnungen von Clustern begrifflich zusammen, so wird in etwa 50 % der Pulse, die eine Amplitude von über 3 V besitzen, Platin abgeschieden.

Auch an Luft können Graphitoberflächen modifiziert werden. Außer Löchern, deren Erzeugung schon öfters in der Literatur beschrieben worden ist, wurden in einigen Fällen auch Cluster und komplexere Strukturen abgeschieden. Die an Luft erzeugten Strukturen sind kleiner als die in Hexachlorplatinssäure erzeugten. So beträgt der Clusterdurchmesser an Luft zwischen 3 und 50 nm. Außerdem ist die Wahrscheinlichkeit, mit der Cluster erzeugt werden, kleiner und hängt nun von der Polspolarität ab. Bei positiver Polarität entstehen in etwa 15% der Fälle Cluster, während dies bei negativen Pulsen nur in einem



von 24 Fällen beobachtet wurde. In trockener Argon- oder Stickstoffatmosphäre war eine Oberflächenveränderung des Graphits nicht möglich.

Vergleicht man diese Beobachtungen mit den in der Literatur für die Erzeugung von Silber- und Kupferclustern dokumentierten Ergebnissen, so lassen sich einige Gemeinsamkeiten, aber auch deutliche Unterschiede feststellen. So wurde in der Literatur oft auf die Bedeutung eines Wasserpartialdrucks als notwendige Voraussetzung zur Modifikation von Graphit hingewiesen. Auch in den hier beschriebenen Experimenten war eine Oberflächenveränderung in trockener Argon- oder Stickstoffatmosphäre nicht möglich. Eine Erzeugung der Oberflächenveränderung durch einen kurzzeitigen mechanischen Kontakt zwischen Spitze und Probe oder eine Feldverdampfung des Spitzenmaterials und anschließende Abscheidung auf der Oberfläche werden durch diese Beobachtung als einzige Ursache unwahrscheinlich.

Die Erfahrungen zur Metallabscheidung unterscheiden sich in zwei wesentlichen Punkten. Zum einen konnten in 1 mM Hexachlorplatinssäure mit beiden Polspolaritäten Cluster erzeugt werden und zum zweiten waren die Abscheidungen nun zum Teil erheblich höher als für die Silber- und Kupferabscheidung. Die Höhe der Silber- und Kupfercluster wird in Literatur mit Werten zwischen 2 und 10 nm angegeben. Bei den Platinclustern wurden hingegen Höhen von über 40 nm erreicht. In Abbildung 4.50 ist beispielsweise ein Cluster dargestellt, der bei einer lateralen Ausdehnung von 55-120 nm eine Höhe von 45 nm besitzt.

Bei den hier beobachteten Clusterhöhen stellt sich die Frage, wie das Material während der Pulsdauer unter die Spitze gelangt. So beträgt die Zeitkonstante der STM-Regelung etwa 1 ms, während der Puls nur eine Dauer von etwa 5 μ s hat. Während des Pulses läßt sich deshalb die Höhe der Spitze über der Graphitoberfläche näherungsweise als konstant

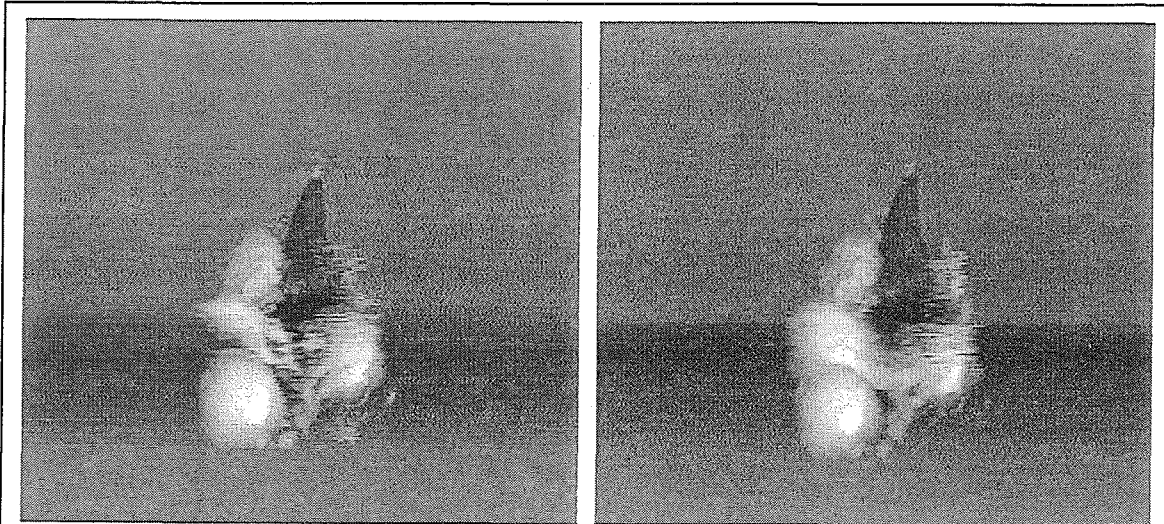


Abb. 4.51: Wachstum einer Nanostruktur nach der Erzeugung in 1 mM H_2PtCl_6 . Rasterweite 380 nm; $V_b = 0,1$ V; $I_t = 0,1$ nA; GWB. Erzeugungspuls: $\Delta V_b = 6$ V; $\Delta t = 10$ μs . Dauer der Aufnahme je 2 min.

annehmen. Wenn nach dem Puls ein Cluster mit einer Höhe von 45 nm zu erkennen ist, so gibt es dafür zwei mögliche Erklärungen.

Zum einen könnte das Material vollständig von der Spitze stammen. Nach dieser Erklärung würde sich die Spitze während des Pulses um etwa den Betrag der Clusterhöhe verkürzen. Durch die Änderung der Spitzenlänge müßte ein Unterschied zwischen der Höhe der Graphitfläche vor und nach dem Puls gemessen werden. Ein solcher Höhenunterschied wurde jedoch nicht beobachtet.

Die zweite mögliche Erklärung besteht darin, daß das Material nicht während des Pulses, sondern nach dem Puls abgeschieden wird. So ist vorstellbar, daß während des Pulses ein kleiner Nukleationskeim in einem Graphitdefekt entsteht. Bei den großen Spannungen können während des Pulses Wasserstoff und Sauerstoff entstehen. Ein Teil des Wasserstoffs kann nach dem Puls Platin reduzieren. Für diesen Mechanismus ist es unerheblich, ob der Wasserstoff an der Spitze oder an der Probe erzeugt wird. Diese Folgerung deckt sich mit der Beobachtung, daß die Clustererzeugung nicht von der Polarisität abhängt.

Auf diesen zweiten Mechanismus zur Clusterbildung weist außerdem eine weitere Beobachtung hin. So wurde in einigen Fällen ein Anwachsen der abgeschiedenen Strukturen nach ihrer Erzeugung beobachtet. Einer dieser Fälle ist in Abbildung 4.51 dargestellt. Im ersten Bild nach dem Erzeugungspuls sind zunächst vier große Cluster in der Nähe eines Lochs zu erkennen. Im Folgebild ist einer der Cluster wesentlich gewachsen. Da es sich auch in diesem Fall um eine relativ hohe Struktur handelt, ist eine direkte Platinabscheidung auf dem Cluster wahrscheinlicher als ein sequentieller Mechanismus, der aus einer Platinabscheidung auf dem Graphit und anschließender

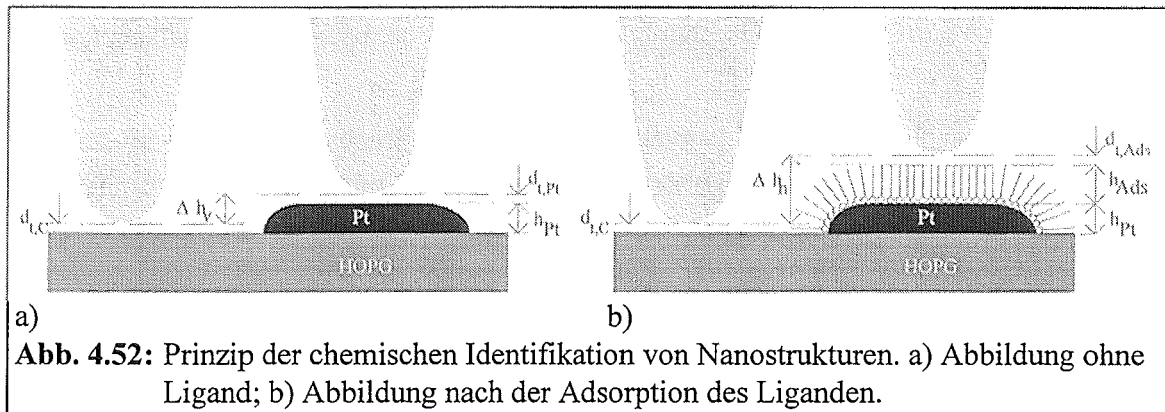
Diffusion des Platins über die Graphitoberfläche bis zum beobachteten Oberflächendefekt besteht.

Im Unterschied zu den in der Literatur veröffentlichten Ergebnissen wurde in den hier vorgestellten Messungen auch eine Metallabscheidung an Luft, also in Abwesenheit von Hexachlorplatinsäure beobachtet. Da solche Phänomene nur bei genügend hoher Luftfeuchtigkeit auftreten, ist bei der Entstehung möglicherweise ein Flüssigkeitsfilm notwendig, der sich durch Kapillarkondensation zwischen Tunnelspitze und Probe bildet. Während des Pulses könnte sich Platin von der Spitze auflösen und in dem unter der Spitze erzeugten Oberflächendefekt wieder abscheiden. Dieser Bildungsmechanismus würde die beobachtete Abhängigkeit der Clustererzeugung von der verwendeten Pulspolarität erklären. Andere Mechanismen, wie zum Beispiel die Feldverdampfung von Spitzenmaterial, können nicht ausgeschlossen werden. So ist es möglich, daß der Wasserpartialdruck lediglich zur Erzeugung eines Oberflächendefekts nötig ist, in dem sich das von der Spitze abgeschiedene Material stabilisieren kann⁵⁰.

Die chemische Identität der erzeugten Cluster läßt sich argumentativ zu Platin bestimmen. Unabhängig vom Abscheidungsmechanismus muß das nach dem Puls zusätzlich auf der Oberfläche vorhandene Material entweder von der Spitze oder aus dem Elektrolyten stammen. Da lediglich Platinionen als Metallionen im Elektrolyten enthalten sind und die Spitze ebenfalls aus Platin besteht, kann das abgeschiedene Material nur Platin sein. Obwohl die gleiche Argumentation auch für die kraterförmigen Strukturen naheliegt, ist sie in diesem Fall nicht eindeutig. So besteht die Möglichkeit, daß der Kraterrand aus Kohlenstoff besteht, welcher während des Pulses von der Oberfläche abgetragen wurde und das Graphitloch hinterließ. Diese Art der Kraterbildung wurde bei ähnlichen Spannungspulsen auf Siliziumoberflächen beobachtet [163].

Es ist deshalb wünschenswert, eine Methode zur Verfügung zu haben, um die chemische Identität der Strukturen zu überprüfen. Eine Möglichkeit besteht in der chemischen Markierung des Platins durch spezifisch adsorbierende Moleküle. Durch die Ausdehnung der Adsorbatmoleküle wird die chemische Information in eine strukturelle übersetzt, die ihrerseits leicht mit dem Rastertunnelmikroskop aufgenommen werden kann. Das Meßprinzip ist in Abbildung 4.52 dargestellt.

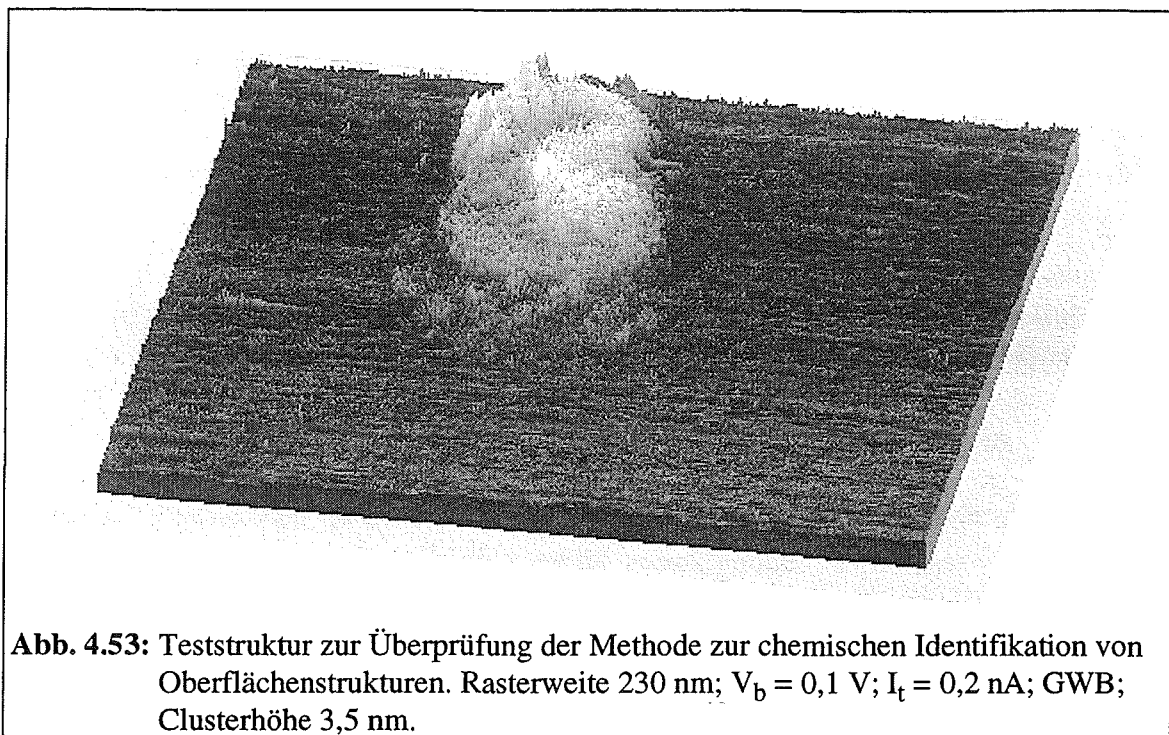
⁵⁰Eine Möglichkeit, um zwischen beiden Mechanismen zu unterscheiden, besteht in einem Versuch, bei dem in trockener Atmosphäre über einem Oberflächendefekt ein Spannungspuls zwischen Spitze und Probe angelegt wird. Wenn in diesem Fall eine Clusterbildung beobachtet wird, so ist der Wasserpartialdruck nur für die Bildung des Lochs, nicht aber für den Transport des Platins zwischen Spitze und Probe notwendig.



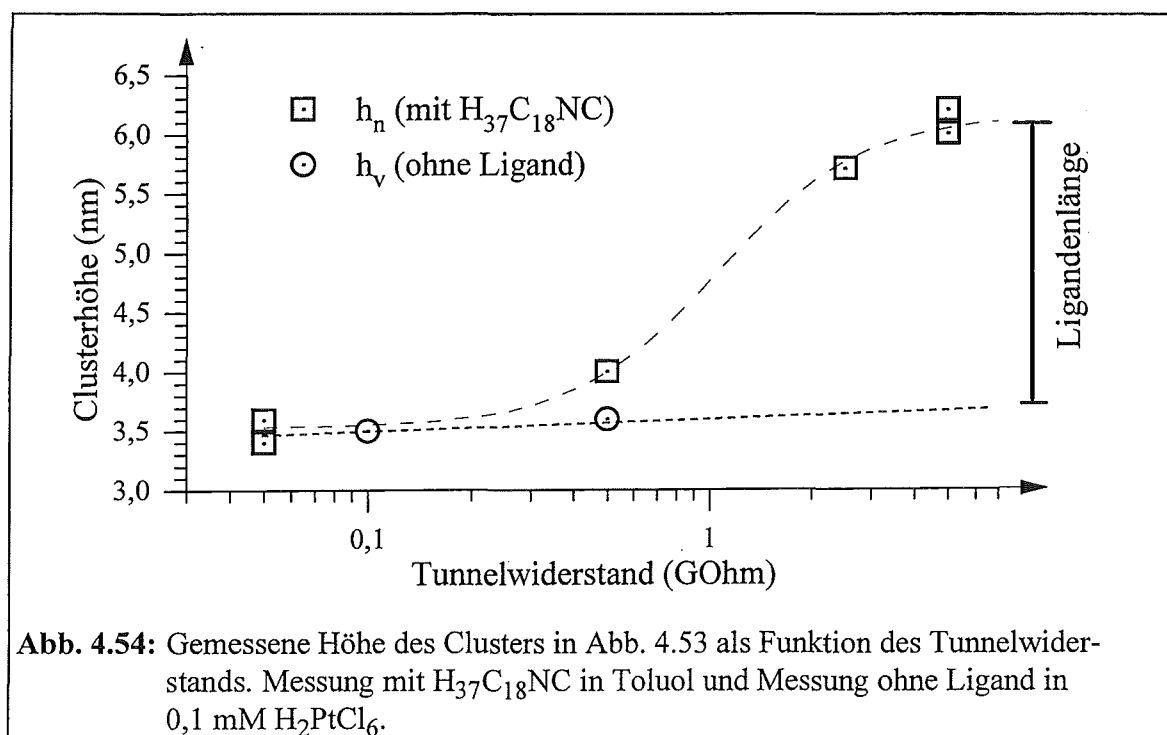
Im ersten Schritt wird die zu untersuchende Struktur mit dem Rastertunnelmikroskop abgebildet. Unter der Annahme, daß der Abstand zwischen Spitze und Graphitsubstrat gleich dem Abstand zwischen Spitze und Cluster ist, entspricht die horizontale Änderung der Spitzenposition (Δh_v) der Clusterhöhe (h_{Pt}). Im Anschluß an diese Bestimmung der Clusterhöhe wird eine Lösung des spezifisch adsorbierenden Liganden in die Meßzelle eingefüllt und die Bestimmung der Clusterhöhe (Δh_h) wiederholt. Vergleicht man beide Messungen miteinander, so erscheinen die Stellen der Oberfläche, an die der Ligand adsorbiert, in der zweiten Messung höher als in der ersten Messung.

Das Meßprinzip wurde zunächst an einem Cluster erprobt. Der zu untersuchende Cluster (siehe Abbildung 4.53) wurde durch einen Spannungspuls aus 1 mM Hexachlorplatinssäure erzeugt. Nach der Bestimmung der mittleren Clusterhöhe wurde der Elektrolyt durch eine 1,5 mM Lösung aus Octadecaniscyanid ($C_{18}H_{37}NC$) in Toluol ersetzt. Octadecaniscyanid adsorbiert mit der Isocyanidgruppe spezifisch auf Platin und besitzt eine Alkankette mit einer Länge von 2,3 nm. Nach der Adsorption des Octadecaniscyanids wurde in der gleichen Lösung die mittlere Clusterhöhe bestimmt.

In Abbildung 4.54 sind die ermittelten Clusterhöhen in Abhängigkeit vom Tunnelwiderstand dargestellt. Der bei der Abbildung des Clusters verwendete Tunnelwiderstand wurde sowohl durch Änderung des Tunnelstroms bei gleicher Tunnelspannung als auch, in einer zweiten Serie, durch die Änderung der Tunnelspannung bei gleichem Tunnelstrom eingestellt. Beim Vergleich zwischen beiden Meßreihen wurde bei gleichem Tunnelwiderstand keine Abhängigkeit der Clusterhöhe von der Tunnelspannung festgestellt.



Aus Abbildung 4.54 ist ersichtlich, daß die Clusterhöhe vor der Zugabe des Liganden nicht wesentlich vom Tunnelwiderstand abhängt und etwa 3,5 nm beträgt. Nach Zugabe des Liganden verändert sich die Clusterhöhe beträchtlich mit dem Tunnelwiderstand. Während die Clusterhöhe für Tunnelwiderstände, die kleiner als 1 GOhm sind, durch die Zugabe des Liganden nur um wenige zehntel Nanometer größer wird, beträgt die Clusterhöhe bei 5 GOhm etwa 6,1 nm. Extrapoliert man die Messungen an dem ligandenfreien Cluster, die



wegen der in wäßrigen Elektrolyten auftretenden Faraday-Ströme nur mit kleinen Tunnelwiderständen möglich waren, so ergibt sich bei 8 GOhm ein Höhenzuwachs von 2,5 ($\pm 0,2$) nm. Dieser Höhenzuwachs entspricht in etwa der Länge des Moleküls, wenn man zur Länge der Alkankette von 2,3 nm die Ausdehnung der Isocyanogruppe und den Bindungsabstand zum Substrat hinzurechnet.

Wie sich aus Abbildung 4.52 erkennen läßt, setzt sich die beobachtete Höhenänderung aus der Dicke des Adsorbatfilms und der Differenz aus den Tunnelabständen über der Platinfläche und über der Adsorbatfläche zusammen. Es gilt also

$$\Delta h_n - \Delta h_v = h_{\text{Ads}} + d_{\text{t,Ads}} - d_{\text{t,Pt}}$$

Elektronisch betrachtet ist der Strom zwischen Tunnelspitze und adsorbatbedeckter Oberfläche die serielle Anordnung zweier Widerstände. Der erste Widerstand wird durch den Tunnelspalt zwischen Adsorbat und Tunnelspitze gebildet, der zweite beschreibt die Elektronenleitung über den Adsorbatfilm. Diese Zerlegung in zwei Widerstände ist solange gültig, wie der von außen vorgegebene Sollwiderstand des Tunnelmikroskops größer als der Adsorbatwiderstand ist. Nähern sich diese beiden Widerstände an, so muß der Widerstand über den Tunnelspalt kleiner werden, bis schließlich der Tunnelspalt kollabiert und die Spitze direkt auf dem Adsorbatfilm aufsetzt. Wird der Sollwiderstand weiter reduziert, so dringt die Tunnelspitze soweit in den Adsorbatfilm ein, bis eine genügend hohe Leitfähigkeit erreicht wird. Folgt man dieser Argumentation, dann ergibt sich aus Abbildung 4.54 als Abschätzung für den elektrischen Widerstand über den Adsorbatfilm ein Wert zwischen 0,5 GOhm und 2,5 GOhm. Bei den Messungen, die bei 5 GOhm durchgeführt worden sind, beträgt der Widerstand über den Tunnelspalt unter Verwendung dieser Abschätzung zwischen 2,5 GOhm und 4,5 GOhm. Unter der Annahme, daß sich bei diesen hohen Widerständen die Tunnelabstände $d_{\text{t,ads}}$ und $d_{\text{t,Pt}}$ nicht wesentlich voneinander unterscheiden, stellt der gemessene Höhenzuwachs ($\Delta h_n - \Delta h_v$) eine gute Näherung für die Dicke des Adsorbatfilms (h_{Ads}) dar.

Eine Höhenänderung von 2,5 nm läßt sich nur dadurch erklären, daß die Moleküle während der Abbildung in etwa senkrecht auf der Platinoberfläche adsorbiert sind. Bei kleineren Tunnelwiderständen ist der Zuwachs in der Clusterhöhe durch das Adsorbat wesentlich geringer. Dies bedeutet, daß die Tunnelspitze soweit in die Adsorbathülle eindringt, bis sich der vorgegebenen Tunnelwiderstand einstellt. Da sich die Clusterhöhe reproduzierbar mit dem Tunnelwiderstand ändert, wird die Adsorbathülle durch die Tunnelspitze nur reversibel modifiziert und nicht irreversibel zerstört. Eine strukturelle Modifizierung des Adsorbatfilms in Abhängigkeit von der elektrischen Feldstärke zwischen Spitze und Probe ist unwahrscheinlich, da der mit der Adsorption verbundene Höhenzuwachs nur vom verwendeten Tunnelwiderstand, nicht aber von der Wahl der Tunnelspannung abhängt.

Ein Rastern der Spitze innerhalb des Adsorbatfilms wird auch von anderen Autoren diskutiert. So fanden Ross et al. [237], daß in tunnelmikroskopischen Aufnahmen eines auf

Gold adsorbierten Octadecylmercaptanfilms ($\text{HS}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$) dieser nur 1 nm hoch zu sein scheint, während aus FTIR⁵¹- und ellipsometrischen Messungen eine Filmdicke zwischen 2,2 und 2,8 nm bestimmt worden ist.

Die spezifische Adsorption auf Metallclustern ist bereits früher untersucht worden. Li et al. [232] beobachteten eine Vergrößerung der Höhe von Silberclustern nach der Adsorption von Thioalkanen. Für Alkanketten, die aus mehr als 14 Kohlenstoffatomen bestehen, ließ sich der gefundene Höhenunterschied gut durch die senkrechte Adsorption der Moleküle auf der Clusteroberfläche verstehen. Für Ketten aus 10 und 12 Kohlenstoffatomen entsprach der Höhenzuwachs eher der Dicke eines Flüssigkristallfilms. In den hier beschriebenen Messungen wurde ein Isocyanid mit einer Alkankette aus 18 Kohlenstoffatomen verwendet. Auch in diesem Fall wurde bei großen Tunnelwiderständen ein Höhenzuwachs gefunden, der in etwa der Dicke eines Films aus senkrecht adsorbierten Molekülen entspricht. Die Adsorbatorientierung scheint also im wesentlichen durch die Länge der Alkankette und weniger durch die spezifisch adsorbierende funktionelle Gruppe definiert zu sein.

Für die elektronischen Eigenschaften des Adsorbatfilms läßt sich aus diesen Messungen schließen, daß die im Film enthaltenden Adsorbatmoleküle eine so große Leitfähigkeit besitzen, daß sie durch das Tunnelmikroskop abbildbar sind. Eine ähnliche Leitfähigkeit wurde bereits im Abschnitt 4.3.2 bei der Abbildung einer Ligandenhülle aus Tetraalkylammoniumionen beobachtet. Die möglichen Ursachen der Leitfähigkeit über adsorbierte langkettige Moleküle wurden bereits an jener Stelle diskutiert.

Die spezifische Adsorption von Octadecanisocyanid auf Platin führt also für große Tunnelwiderstände zu einer Höhenänderung zwischen Graphit und Platinoberflächen, die genutzt werden kann, um Platinbereiche von Graphitbereichen zu unterscheiden.

Nach der erfolgreichen Erprobung der Methode an einer Platinstruktur wurde diese nun angewendet, um Aussagen über die chemische Identität einer künstlich erzeugten Kraterstruktur (siehe Abbildung 4.55) zu treffen. Da nur die Höhenänderung bei großen Tunnelwiderständen ein gutes Indiz für die Adsorption des Alkanisocyanids ist, wurde die Höhe des Clusters ohne Adsorbat nun bei hohen Tunnelwiderständen in Toluol bestimmt. In diesem Lösungsmittel sind die über die Spitze fließenden Faraday-Ströme wesentlich geringer als im wäßrigen Elektrolyten, so daß jetzt auch mit Tunnelwiderständen von mehr als 1 GOhm gemessen werden konnte. Die bei 8 GOhm bestimmte mittlere Höhe des Kraterrandes beträgt 1,9 nm.

⁵¹FTIR Fourier Transformed Infrared Spectroscopy

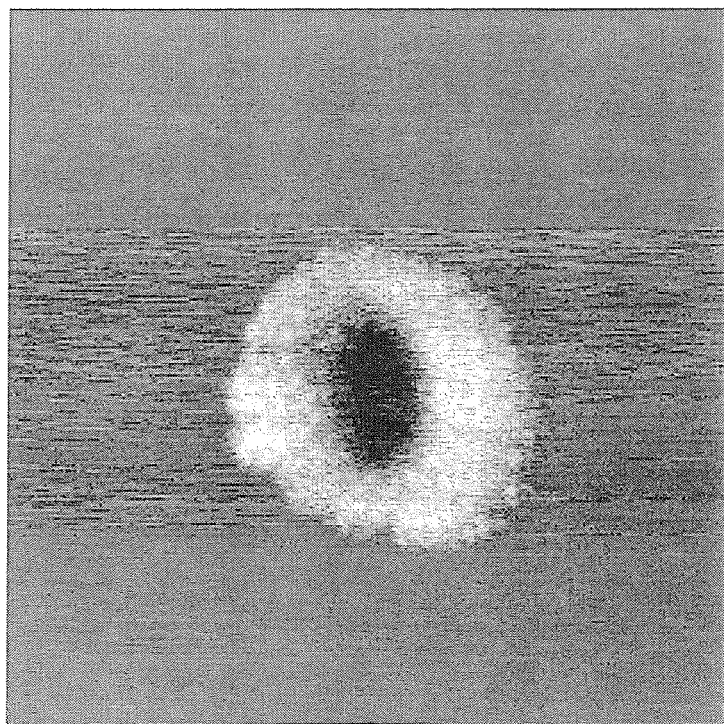


Abb. 4.55: Darstellung der kraterförmigen Struktur, an der die Adsorption von $\text{H}_{37}\text{C}_{18}\text{NC}$ untersucht wurde. Erzeugt durch Puls +5 V, 0,1 ms in 1 mM H_2PtCl_6 ; Rasterweite 185 nm; $V_b = 0,1$ V; $I_t = 0,2$ nA; Außendurchmesser 85 nm; mittlere Höhe des Kraterrandes 1,9 nm.

Anschließend wurde das Toluol durch die oben beschriebenen Lösung aus Octadecanisonocyanid in Toluol ausgetauscht und die Höhenmessung wiederholt. Es ergibt sich ein Höhenzuwachs von $1,2(\pm 0,2)$ nm. Diese deutliche Zunahme läßt sich nur durch die Adsorption des Alkanisonocyanids erklären. Demgemäß besteht der Kraterrand im wesentlichen aus Platin und wird nicht allein aus dem im Loch abgetragenen Kohlenstoff gebildet. Der Betrag des Höhenzuwachses entspricht in diesem Fall etwa der halben Länge des Adsorbatmoleküls, während er beim vorher untersuchten Cluster etwa mit der Moleküllänge über-

einstimmt. Eventuell verhindert die rauhe Oberfläche des Kraterrandes die Ausbildung eines geordneten, senkrecht stehenden Adsorbatfilms. Einzelne Moleküle besitzen eine geringere Leitfähigkeit als ein geordneter Film, was zu einem kleineren Abstand zwischen Tunnelspitze und Probe führt.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, daß sich die Wechselwirkung zwischen Tunnelspitze und Probe nutzen läßt, um eine Graphitoberfläche gezielt zu modifizieren. Durch die Wahl des Elektrolyten und mit geeigneten Pulsparametern lassen sich Platinstrukturen mit einem Durchmesser zwischen 3 und 100 nm erzeugen. Die chemische Identität der Strukturen läßt sich durch spezifische Adsorption verifizieren. Die erzeugten Strukturen stellen hochdefinierte Modellelektroden dar. Wenn ihre elektrochemische Charakterisierung gelingt, dann ist eine einzigartige Zuordnung zwischen Struktur und Reaktivität einzelner Katalysatorpartikels möglich. Einige Vorüberlegungen zur Realisierung dieser Charakterisierungen finden sich in dem folgenden letzten Abschnitt dieses Kapitels.

4.4.2. Überlegungen zur elektrochemischen Charakterisierung lokalisierter Platinstrukturen

Die direkte Korrelation zwischen strukturellen und chemischen Eigenschaften von Festkörperoberflächen ist Ziel vieler Untersuchungen. An Einkristalloberflächen läßt sich durch die geringe Verkippung der Oberflächennormale aus einer niedrigindizierten Kristallorientierung die mittlere Stufendichte gezielt einstellen. Ändert sich die Reaktivität der Oberfläche mit dem Verkippungswinkel, so läßt sich das Verhältnis zwischen spezifischer Flächen- und Stufenaktivität bilden. Katalysatorpartikel mit einem Durchmesser von wenigen Nanometern besitzen eine sehr hohe Dichte an niedrig koordinierten Oberflächenatomen. Wegen dieser Geometrie ist die Vorhersage der elektrochemischen Eigenschaften der Cluster auf Grund von Ergebnisse an Einkristalloberflächen nur eine grobe Näherung.

Ein verbesserter Zugriff auf die Korrelation zwischen Clusterform und Reaktivität ergibt sich durch die Verwendung einer Probe aus sehr ähnlichen Clustern. Dieser Ansatz wurde in Abschnitt 4.3.1 verfolgt. Auf diese Weise läßt sich die Abhängigkeit der Reaktivität von der mittleren Clustergröße untersuchen. Eine genaue Zuordnung der Reaktivität zu strukturellen Oberflächeneigenschaften ist mit dieser Methode jedoch nicht möglich, da über eine große Menge von Metallpartikeln gemittelt wird, von denen nur der mittlere Durchmesser, nicht jedoch die exakte Oberflächenstruktur bekannt ist.

An dieser Stelle bietet die gezielte Erzeugung einzelner Platinstrukturen unter der Tunnelspitze eine gute Alternative. Die erzeugte Struktur läßt sich mit dem Rastertunnelmikroskop in hoher räumlichen Auflösung charakterisieren. Untersucht man an diesen Oberflächen chemische Reaktionen, die nur an Platin, nicht aber auf dem Graphitsubstrat ablaufen, so ist eine direkte Zuordnung zwischen Reaktionsrate und Partikelstruktur möglich.

Bei der praktischen Umsetzung dieser Idee treten jedoch einige Probleme auf. Die Fläche der zu untersuchenden Struktur ist sehr klein und das Verhältnis zwischen Substratoberfläche und Platinoberfläche extrem groß. So beträgt die Oberfläche eines hemisphärischen Metallclusters mit einem Durchmesser von 10 nm nur etwa $1,6 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2$. In dem verwendeten experimentellen Aufbau ist die Substratoberfläche mit $0,5 \text{ cm}^2$ um das $3 \cdot 10^{11}$ -fache größer als die Clusteroberfläche. Eine zur Charakterisierung des Clusters geeignete Reaktion müßte deshalb am Platin eine um 12 Zehnerpotenzen höhere Reaktionsrate besitzen als auf Graphit. Erste Testmessungen zu diesem Punkt zeigen, daß weder die Redoxreaktion von Eisen(II)- zu Eisen(III)hexacyanoferrat (Austauschstromdichte an Platin 5 A/cm^2 [238]), noch die Wasserstoffentwicklung (Austauschstromdichte an Platin $7,9 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ [239]) eine geeignete Selektivität besitzen.

Eine Möglichkeit, die elektrochemische Diskriminierung des Platins zu erleichtern, besteht in der Verringerung der Substratoberfläche. Dies kann durch die Untersuchung in einem

kleinen auf der Oberfläche liegenden Tropfen (Kontaktfläche des Tropfens mit der Oberfläche in der Größenordnung 1 mm^2) oder durch die Maskierung des Substrats geschehen. Eine möglicher Versuch zu dieser Maskierung würde aus den folgenden Schritten bestehen. Aufbringen einer dünnen isolierenden Schicht auf das Substrat; Freikratzen eines Fensters in den Film durch das Rastern mit der Tunnelspitze; Erzeugung der zu untersuchenden Struktur und anschließende elektrochemische Charakterisierung dieser Struktur auf einer freien Substratfläche, die der Fenstergröße entspricht.

Die Realisierbarkeit der ersten beiden Schritte wurde bereits von Ross et al. demonstriert [237]. Sie brachten einen Octadecylmercaptanfilm ($\text{HS}(\text{CH}_2)_{17}\text{CH}_3$) auf eine Goldoberfläche auf und kratzten mit der Tunnelspitze Fenster mit einer Größe zwischen 50 nm und $5 \text{ }\mu\text{m}$ in diesen Film. Diese gezielt geschaffenen Reaktionszonen konnten sowohl strukturell mit dem Rastertunnelmikroskop als auch elektrochemisch mit Hilfe einer Redoxreaktion untersucht werden. Für Messungen an Graphitsubstraten ist es günstig, ein Adsorbat zu verwenden, welches eine gute laterale Vernetzung besitzt und damit die Diffusion einzelner Adsorbatmoleküle auf der Graphitoberfläche verhindert.

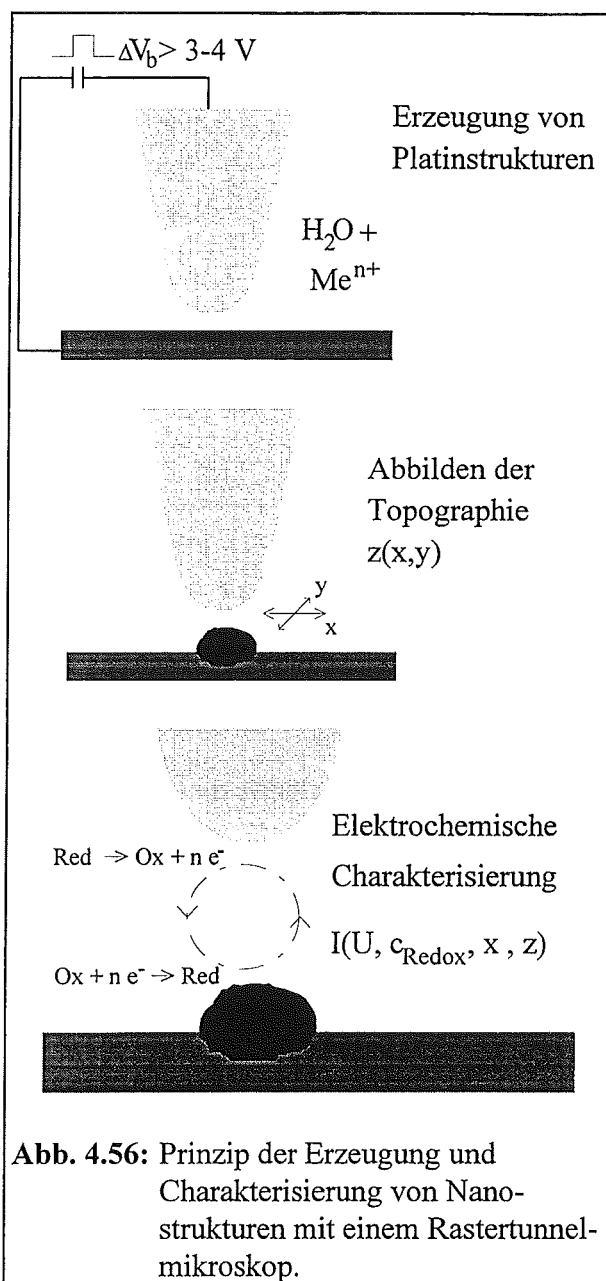
Zur Unterdrückung des Substrateinflusses gibt es eine alternative Technik, um die gemessene Substratoberfläche zu verringern. Benutzt man die Tunnelspitze als Gegenelektrode für eine Redoxreaktion, so läßt sich die Reaktionszone im wesentlichen auf einen Bereich unter der Spitze reduzieren. Nach diesem Prinzip arbeitet das in der Gruppe von Bard entwickelte SECM (Scanning Electrochemical Microscope) [126, 240, 241]. Bei der üblichen Diffusionsgeometrie nimmt die Konzentration der redoxaktiven Spezies in der Nähe eines reaktiven Zentrums sehr schnell ab. Dadurch stellt sich ein Diffusionsgrenzstrom ein, der nur von den Diffusionseigenschaften der Ionen in der Lösung und nicht von der Ladungsdurchtrittsreaktion abhängt. Bringt man nun wie im Fall des SECM eine Gegenelektrode über die zu untersuchende Struktur, so werden an dieser Gegenelektrode ständig neue Edukte für die Redoxreaktion produziert.

Diese Methode hätte für die Charakterisierung der Platinstrukturen außerdem den Vorteil, daß der Redoxstrom direkt über die Tunnelspitze aufgenommen werden kann. Die meisten Tunnelmikroskope können die zu erwartenden Ströme in der Größenordnung von zehntel Nanoampere sehr leicht nachweisen.

Vergleichende Messungen mit unterschiedlichem lateralem und horizontalem Abstand der Spitze von der erzeugten Struktur könnten außerdem die Diffusionseigenschaften der reagierenden Spezies in der direkten Nähe zur Elektrodenoberfläche untersuchen. Die üblicherweise angesetzte Extrapolation der makroskopisch ermittelten Diffusion auf nanoskopische Abmessungen ist eine Näherung, die bisher experimentell nicht überprüft werden konnte. Dieser Aspekt ist nicht nur von grundsätzlichem Interesse, zum Beispiel für die Diskussion um die Eigenschaften des Elektrolyten in der Nähe der Elektrodenoberfläche, sondern besitzt auch eine direkte technologische Relevanz. So lassen sich Stofftransporte in hochporösen Elektroden und Membranen mit diesem Wissen besser verstehen.

Das Rastertunnelmikroskop würde also insgesamt drei Funktionen übernehmen (siehe Abbildung 4.56): Zunächst als Werkzeug, um die gewünschten Strukturen zu erzeugen, dann als Abbildungsinstrument, um die Topographie der erzeugten Struktur zu vermessen, und schließlich als Sensor

zur elektrochemischen Charakterisierung der erzeugten Struktur. Die Vielfältigkeit des Instruments ließe sich mit diesem Versuch eindrucksvoll demonstrieren.



5. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden strukturelle und elektrochemische Eigenschaften von Metallclustern mit einem in-situ Rastertunnelmikroskop untersucht. Ein für diesen Zweck umgebautes Rastertunnelmikroskop ermöglicht die Abbildung von Elektrodenoberflächen unter Potentialkontrolle mit atomarer Auflösung und das zeitaufgelöste Studium von strukturellen Oberflächenveränderungen.

Als Substrat für die Untersuchungen dienten hochorientierte pyrolytische Graphit- sowie facettierte Goldoberflächen. Beide Substrate erwiesen sich auf Grund ihrer definierten Oberflächenstruktur und ihres weitgehend inerten elektrochemischen Verhaltens als geeignet. Für die Graphitoberflächen wurde demonstriert, daß die Oberflächenrauigkeit durch elektrochemische und thermische Oxidation verändert werden kann. Beide Oxidationen laufen lagenweise ab und ihre Geschwindigkeit hängt von den Parametern Potential bzw. Temperatur ab. Bei der elektrochemischen Oxidation wird durch das Potential außerdem die Defektdichte festgelegt.

Das Aufbringen der Metallkeime auf das Substrat erfolgte entweder durch elektrochemische Metallabscheidung, durch Adhäsion aus einer kolloidalen Lösung oder durch die lokalisierte Abscheidung mit Hilfe der Tunnelspannung. Die gelösten Kolloide waren durch eine Ligandenhülle aus Tetraalkylammoniumsalzen vor der weiteren Agglomeration geschützt. Die verschiedenen Präparationsmethoden bedingen einen unterschiedlichen Grad an struktureller Ordnung. Hierbei erzeugt die elektrochemische Abscheidung eine sehr heterogene Verteilung des Platins auf der Oberfläche. Nach dem Aufbringen der Kolloide ist die Struktur der Oberfläche durch das kleinste Strukturelement, den etwa gleichgroßen Kolloiden, geprägt. Die lokalisierte Abscheidung mit Hilfe der Tunnelspannung erlaubt es schließlich, isolierte Strukturen auf einem inerten Trägermaterial zu erzeugen.

Ein wichtiger Aspekt bei den Untersuchungen war die Stabilität der Metallstrukturen. Nach der elektrochemischen Abscheidung ist die Abbildung der Platinstrukturen auf Graphit nur möglich, wenn sich großflächig vernetzte Agglomerate gebildet haben, oder wenn vor der Abscheidung durch die Oxidation des Graphits Oberflächendefekte erzeugt wurden. Auch die Darstellung der Kolloide gelingt auf Graphit nur nach dem Aufbringen eines geschlossenen Films. Auf Gold hingegen können auch einzelne Kolloide beobachtet werden. Diese Ergebnisse lassen sich durch eine Kraftwechselwirkung zwischen Spitze und Probe erklären. Auf Gold ist die Haftung zwischen Substrat und einem einzelnen Cluster groß genug, um diese Kraftwechselwirkung zu kompensieren. Im Gegensatz dazu

werden auf Graphit einzelne Cluster verschoben. Für eine stabile Abbildung von Metallabscheidungen auf dieser Fläche ist die Verteilung der Kraft über eine große Kontaktfläche oder der Einbau von Oberflächendefekten notwendig, an denen die Cluster stärker gebunden werden.

Während sich im ersten Teil der Arbeit die Wechselwirkung zwischen Spitze und Probe als störend auf die Untersuchungen auswirkte, wurde sie im letzten Abschnitt als Hilfsmittel zur strukturellen Modifizierung von Graphitoberflächen eingesetzt. Durch Spannungspulse zwischen Tunnelspitze und Probe gelang die gezielte Erzeugung von Oberflächendefekten unter der Spitze und die Abscheidung von Platin in diesen Defekten.

Auch die elektrochemische Stabilität der Metallstrukturen wurde untersucht. Für die elektrochemische Platinabscheidung auf Graphit zeigten elektrochemische und strukturelle Messungen, daß die Abscheidung über ein dreidimensionales Keimwachstum abläuft. Diese Keime setzen sich auf der Oberfläche zu größeren Agglomeraten zusammen. Bei der Abscheidung auf ein vorher oxidiertes Graphitsubstrat verankern sich die Keime in Oxidationslöchern. Sowohl die so erzeugten Platinstrukturen als auch die ligandenstabilisierten Kolloide erwiesen sich in einem weiten Potentialbereich als strukturell stabil. Für Potentiale zwischen der Wasserstoffentwicklung und bis zu 1,6 V vs RHE wurden in der verwendeten wäßrigen Perchlorsäurelösung mit dem in-situ Rastertunnelmikroskop keine morphologischen Veränderungen des Platins festgestellt. Bei weiter positiv liegenden Potentialen gelang die zeitaufgelöste Beobachtung der Auflösung eines Platinkeims. Faßt man die Stabilitätsuntersuchungen zusammen, dann ergibt sich das Bild, daß die Platinagglomeration auf HOPG-Oberflächen über die Diffusion von Clustern verläuft.

Ein weiterer Aspekt der Arbeit war die Korrelation zwischen strukturellen und elektrochemischen Eigenschaften der Platinpartikel. Zu diesem Zweck wurden ligandenstabilisierte Kolloide mit einer engen Größenverteilung elektrochemisch charakterisiert. Ein wichtiger Punkt für die Verwendung der Partikel in der Niedertemperaturbrennstoffzelle ist die Potentiallage der Kohlenmonoxidoxidation. Im Vergleich des Oxidationspotentials für adsorbiertes Kohlenmonoxid zeigte sich zwischen Platinkolloiden mit mittleren Durchmessern von 2,3 nm und 4,2 nm keine Abhängigkeit vom Partikeldurchmesser. Mit zunehmender Anzahl von Potentialdurchläufen ändern sich die elektrochemischen Eigenschaften der Kolloide. So verringert sich die Ladung der Wasserstoffadsorption und die Potentiallage der Oxidreduktion. Beide Beobachtungen weisen auf eine strukturelle Veränderung der Kolloide hin. Die strukturelle Charakterisierung mittels in-situ Rastertunnelmikroskopie zeigt jedoch, daß die Änderung der elektrochemischen Eigenschaften nicht mit einer Änderung der Größenverteilung der Kolloide verbunden ist. Die Ergebnisse aus elektrochemischen und strukturellen Messungen können mit einer Glättung der Kolloidoberfläche erklärt werden.

Zum Schutz der Kolloide vor Agglomeration sind diese mit einer Ligandenhülle umgeben. Bei der elektrochemischen Charakterisierung der Kolloide wurde ein deutlicher Einfluß der

Liganden auf die CO-Oxidation festgestellt. Neben dem Strommaximum, das auch bei der CO-Oxidation an einer ligandenfreien Platinoberfläche auftritt, wurde ein zweites, weiter positiv liegendes Maximum beobachtet. In der durchgeführten Parametervariation zeigte sich, daß die Potentialdifferenz zwischen beiden Strommaxima unabhängig von der Kolloidgröße und dem Substratmaterial ist. Die gleiche Potentialdifferenz wurde auch bei der CO-Oxidation an ligandenstabilisierten Palladiumkolloiden gefunden. Die Potentiallage eines dritten CO-Oxidationsstrommaximums hängt stark von dem verwendeten Substrat ab.

Außer dem Einfluß der Liganden auf die elektrochemische Reaktivität der Kolloide zeigten diese auch in den rastertunnelmikroskopischen Untersuchungen überraschende Eigenschaften. Im Vergleich zu TEM-Messungen war der aus STM-Aufnahmen ermittelte durchschnittliche Kolloiddurchmesser um einen Betrag größer, der der doppelten Dicke der Ligandenhülle entspricht. Aus dieser Beobachtung wurde geschlossen, daß die Liganden aus Tetraalkylammoniumionen im Rastertunnelmikroskop mit abgebildet werden. Mögliche Gründe für dieses Ergebnis wurden im Zusammenhang mit Messungen anderer Autoren diskutiert.

Die Stabilität der Kolloide wird durch ihre Ligandenhülle verbessert. Möglicherweise ist dies auch ein günstiger Weg zur Stabilisierung von technischen Katalysatoren. Es bleibt zu klären, inwieweit die Stabilisatorhülle die Reaktivität der Katalysatorpartikel verändert und ob sich mit ihr eine Filterwirkung für Katalysatorgifte erreichen läßt.

Zu den lohnenswerten Messungen, die sich für die Zukunft anbieten, gehört deshalb die Untersuchung der Langzeitstabilität von ligandenstabilisierten Edelmetallkolloiden. Die Filterwirkung der Ligandenhülle könnte durch die Oxidation eines CO-haltigen Wasserstoffgasgemisches überprüft werden.

Mit dem in-situ Rastertunnelmikroskop ist es möglich, den Agglomerationsprozeß von Kolloiden zu untersuchen. So stehen seit kurzem Liganden zur Verfügung, die in Ethanol löslich sind [242]. Nach der Abbildung der Kolloide an Luft können die Liganden durch Zugabe von Ethanol entfernt werden, wodurch der Agglomerationsprozeß gestartet würde.

Auch Untersuchungen an Legierungskolloiden erscheinen vielversprechend. So könnte mit einem in-situ Rastertunnelmikroskop die strukturelle Stabilität dieser Kolloide überprüft werden. Außerdem besteht die Möglichkeit, die elektrochemischen Eigenschaften der Kolloide als Funktion ihrer Zusammensetzung bei gleicher Struktur zu untersuchen. Strukturelle und chemische Einflüsse auf die Reaktivität lassen sich so voneinander separieren.

Die Verwendung von Kolloiden mit einer engen Größenverteilung ist nur ein Schritt in Richtung strukturell hoch definierter Elektroden. Die Struktur einer mit Kolloiden bedeckten Oberfläche läßt sich durch die Parameter mittlerer Kolloiddurchmessers und Belegungsdichte charakterisieren. Beides sind stochastische Größen, die räumlichen

Fluktuationen unterliegen. Mit ihnen ist deshalb nur eine näherungsweise Beschreibung der Oberfläche möglich. Die exakte Bestimmung der Oberflächentopographie durch abbildende Methoden ist nur im Rahmen der Grenzen des verwendeten Bildbereichs beziehungsweise der instrumentellen Auflösungsgrenze möglich. Für die Rastertunnelmikroskopie ergibt sich deshalb die prinzipielle Möglichkeit der atomaren Oberflächencharakterisierung über einen Bildbereich von einigen hundert Quadratnanometern. Eine vollständige strukturelle Beschreibung der Elektrode in der Größenordnung von Quadratzentimetern ist mit der Rastertunnelmikroskopie nur dann möglich, wenn sich auf einer gleichförmigen Oberfläche, wie zum Beispiel der von HOPG, ausschließlich an einer einzigen Stelle ein Defekt befindet.

In der Arbeit wurde gezeigt, daß sich derartige singuläre Defekte mit Spannungspulsen zwischen Tunnelspitze und Graphitoberfläche generieren lassen. Auf diese Art wurden Löcher und Platinstrukturen unter der Tunnelspitze erzeugt. Die Platincluster besitzen einen Durchmesser zwischen 5 und 100 nm und eine Höhe von bis zu 50 nm. In wäßriger Hexachlorplatinsäurelösung ist es mit beiden Polarpolaritäten möglich, Cluster zu generieren. Diese Beobachtung und die relativ große Höhe der Cluster unterscheidet sich von den Ergebnissen zur Erzeugung von Silber- und Kupferclustern. Es wurde ein Modell entwickelt, das diese Beobachtungen erklärt. Dem Modell zufolge wird während der Pulsdauer ein Keim gebildet, der nach dem Puls durch fortgesetzte Platinreduktion weiterwächst.

Zur Überprüfung der chemischen Identität der Strukturen wurde ein Verfahren entwickelt, bei dem die Platinstellen durch spezifische Adsorption von Octadecaniscyanid gegenüber dem Graphitsubstrat in ihrer Höhe verändert werden. Das Verfahren übersetzt eine chemische Information in eine strukturelle, die dann durch das Rastertunnelmikroskop aufgenommen werden kann. Auf diese Weise gelang der Nachweis, daß nicht nur die Cluster, sondern auch der Rand der häufig erzeugten kraterförmigen Strukturen aus Platin bestehen.

Mit der Rastertunnelmikroskopie steht also eine Methode zur Verfügung mit der einerseits Elektrodenoberflächen in-situ abgebildet werden können, andererseits aber auch die gezielte Modifizierung der Oberfläche möglich ist. Durch die Methode der spitzeninduzierten Oberflächenmodifikation können einzelne Cluster und beliebige Anordnung mehrerer Cluster generiert werden. Gelingt es, diese hochdefinierten Modellelektroden elektrochemisch zu charakterisieren, dann ist eine einzigartige Zuordnung zwischen Struktur und Reaktivität möglich. Ausgehend von den Ergebnissen an einzelnen Clustern kann an räumlich komplexeren Anordnungen der wechselseitige Einfluß zwischen mehreren Reaktionszentren studiert werden. Mit dem Verständnis der Reaktivität einzelner Cluster und des wechselseitigen Einflusses wird es möglich sein, ein Modell für die optimale Elektrodenstruktur zu entwickeln.

Neben dem bisher üblichen analytischen Vorgehen in der Katalysatorforschung würde sich damit ein neuer, synthetischer Ansatz ergeben. Diese neue methodische Option ist Folge und Abbild des Wandels in der Anwendung des Rastertunnelmikroskops von einem reinen Abbildungsinstrument zu einem Strukturierungswerkzeug.

Anhang

A.1 Tabelle der Abkürzungen für physikalisch-chemische Größen

a	chemische Aktivität
c_{Redox}	Konzentration der redoxaktiven Spezies
γ	Oberflächenspannung
d_t	Tunnelabstand
D	Diffusionskoeffizient
e	Elementarladung ($1,60219 \cdot 10^{-19}$ C)
F	Faraday-Konstante ($9,64846 \cdot 10^4$ C mol ⁻¹)
ϕ	Mittlere Höhe der Tunnelbarriere
h	Planksche Konstante ($6,62618 \cdot 10^{-34}$ J s)
I_t	Tunnelstrom
j_t	Tunnelstromdichte
I_d	Diffusionsgrenzstrom
κ	inverse Abklinglänge der Wellenfunktion $\kappa = \frac{2\pi}{h} \sqrt{2m_e\phi} \approx 5,1 (\sqrt{\text{eV nm}})^{-1} * \sqrt{\phi}$
m_e	Masse des Elektrons ($9,1095 \cdot 10^{-31}$ kg)
n_{Redox}	Wertigkeit der Redoxreaktion
Q_H	Ladungsmenge der Wasserstoffadsorption
R	Gaskonstante ($8,31441$ J K ⁻¹ mol ⁻¹)
ρ_s	Zustandsdichte der Oberfläche
ρ_t	Zustandsdichte der Spitze
T	Temperatur in Kelvin
Tr	Transmissionskoeffizient
U_{Me}^0	Nernst-Potential bei Einheitsaktivität (Standardpotential)
U_w	Potential der Arbeitselektrode
$U_w^u; U_w^o$	unteres und oberes Umkehrpotential bei der zyklischen Voltametrie
dU_w/dt	Potentialvorschubgeschwindigkeit bei der zyklischen Voltametrie
V_b	Tunnelspannung
v_{Me}	Molares Volumen des Metalls Me

Alle Größen werden entsprechend dem SI-Maßsystem angegeben. Eine Ausnahme davon sind die Energiewerte atomistischer Systeme, wie Bandabstand und Barrierenhöhe, die der Anschaulichkeit halber in Elektronenvolt ($1 \text{ eV} = 1,60219 \cdot 10^{-19}$ J) ausgedrückt werden.

A.2 Tabelle der verwendeten Akronyme

AFM	Atomic Force M icroscopy/Microscope; Rasterkraftmikroskopie/ -mikroskop
CV	Cyclic Voltammogram; zyklisches Voltammogramm
DEMS	Differential Electrochemical M ass Spectrometry; elektrochemische Massenspektrometrie
EXAFS	für Extended X -Ray Absorption Fine S tructure; Röntgenabsorptionsspektroskopie
fcc	face centered cubic; kubisch flächenzentriert
FTIR	Fourier Transformed Infrared Spectroscopy; Fourier transformierte Infrarotspektroskopie
IR	Infra R ed; Infrarot
ocp	open circuit p otential; Ruhepotential
REM	für Rasterelektronen m ikroskopie, internationales Akronym: SEM für Scanning Electron M icroscopy
SECM	Scanning E lectrochemical M icroscope; elektrochemisches Rastermikroskop
STM	Scanning T unneling M icroscopy/Microscope; Rastertunnelmikroskop(ie)
STS	Scanning T unneling Spectroscopy; Rastertunnelspektroskopie
TDS	Thermal D esorption Spectroscopy; Thermische Desorptionsspektroskopie
THF	Tetra h ydrofuran
UHV	Ultra H igh Vacuum; Ultrahochvakuum
UPD	Under P otential D eposition; Unterpotentialabscheidung
UPS	Ultraviolet- P hotoemission Spectroscopy; Ultraviolett-Photoemissionsspektroskopie
XPS	X -Ray P hotoemission Spectroscopy; Röntgen-Photoemissionsspektroskopie
XRD	X -Ray D iffraction; Röntgenbeugung

Abkürzungen für chemische Elemente entsprechen den im Periodensystem definierten Konventionen.

A.3 Literaturverzeichnis

1. G. Schmid: "Metallcluster: Studienobjekte der Metallbildung", *Chemie in unserer Zeit* **22**, 85 (1988).
2. R. Wiesendanger: "Contributions of Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy to the Investigation and Fabrication of Nanometer-Scale Structures", *J. Vac. Sci. Technol. B* **12**, 515 (1994).
3. G. Schön: "Die kleinsten elektronischen Schalter - Cluster aus 55 Goldatomen", *Spektrum der Wissenschaft* April, 22 (1994).
4. J. Divisek: "Brennstoffzellen als direkte Wandler chemischer Energie in Elektrizität", *Forschungsverbund Sonnenenergie: Themen 90/91* **22** (1991).
5. W. Gajewski: "Brennstoffzellen - Renaissance nach 150 Jahren", *Phys. Bl.* **50**, 560 (1994).
6. A. J. Appleby und F. R. Foulkes, *Fuel Cell Handbook* (Krieger Publishing Company, Malabar (Florida), 1993) und dort aufgeführte Referenzen.
7. U. Stimming: "Brennstoffzellen: Umweltschonende Energiebündel", *Chemie in unserer Zeit* **61** (1993/1994).
8. V. M. Schmidt, P. Bröckerhoff, B. Höhle, R. Menzer und U. Stimming: "Utilization of methanol for polymer electrolyte fuel cells in mobile systems", *J. Power Sources* **49**, 299 (1994).
9. U. Stimming, J. Divisek, K. Ledjeff und W. Schnurnberger: "Wasserstoff-Energiesysteme", *Forschungsverbund Sonnenenergie "Themen 94/95"* **69** (1995).
10. U. Stimming: "Grundlagen der Brennstoffzellen-Technologie, Brennstoffzellen-Typen und ihre Anwendung", *VDI-Berichte* **1174**, 237 (1995).
11. M. S. Wilson, F. H. Garzon, K. E. Sickafus und S. Gottesfeld: "Surface area Loss of Supported Platinum in Polymer Electrolyte Fuel Cells", *J. Electrochem. Soc.* **140**, 2872 (1993).
12. K. Kinoshita: "Particle Size Effects for Oxygen Reduction on Highly Dispersed Platinum in Acid Electrolyte", *J. Electrochem. Soc.* **137**, 845 (1990).
13. A. Kabbabi, F. Gloaguen, F. Andolfatto und R. Durand: "Particle size effect for oxygen reduction and methanol oxidation on Pt/C inside a proton exchange membrane", *J. Electroanal. Chem.* **373**, 251 (1994).
14. H. Laborde, J.-M. Leger und C. Lamy: "Electrocatalytic oxidation of methanol and C1 molecules on highly dispersed electrodes. Part 1: Platinum in polyaniline", *Journal of Applied Electrochemistry* **24**, 219 (1994).
15. T. Frelink, W. Visscher und J. A. R. v. Veen: "Particle size effect of carbon-supported platinum catalysts for the electrooxidation of methanol", *J. Electroanal. Chem.* **382**, 65 (1995).
16. W. J. Plieth: "Electrochemical Properties of Small Clusters of Metal Atoms and their Role in Surface Enhanced Raman Scattering", *J. Phys. Chem.* **86**, 3166 (1982).
17. D. M. Kolb: "Elektrochemie: Von der Thermodynamik zur atomaren Struktur", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98**, 1421 (1994).
18. T. E. Furtak: "Electrochemical Surface Science", *Surf. Sci.* **300**, 945 (1994).

19. M. Henzler und W. Göpel, *Oberflächenphysik des Festkörpers* (Teubner, Stuttgart, 1991).
20. G. Binnig, *Aus dem Nichts - Über die Kreativität von Natur und Mensch* (Serie Piper, München, 1992).
21. J. G. Simmons: "Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film", *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963).
22. J. Tersoff und D. R. Hamann: "Theory and Application for the Scanning Tunneling Microscope", *Phys. Rev. Lett.* **50**, 1998 (1983).
23. J. Tersoff und D. R. Hamann: "Theory of the scanning tunneling microscope", *Phys. Rev. B* **31**, 805 (1985).
24. P. K. Hansma und J. Tersoff: "Scanning tunneling microscopy", *J. Appl. Phys.* **61**, R1 (1987).
25. N. D. Lang: "Spectroscopy of single atoms in the STM", *Phys. Rev. B* **34**, 5947 (1986).
26. J. A. Stroscio, R. M. Feenstra und A. P. Fein: "Electronic Structure of the Si(111) 2x1 Surface by Scanning-Tunneling Microscopy", *Phys. Rev. Lett.* **57**, 2579 (1986).
27. R. M. Feenstra und P. Mårtensson: "Fermi-Level Pinning at the Sb/GaAs(110) Surface Studied by Scanning Tunneling Spectroscopy", *Phys. Rev. Lett.* **61**, 447 (1988).
28. W. Schmickler: "Recent Advances in the Theory of the Electric Double Layer", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **92**, 1203 (1988).
29. J. Bono und R. H. Good: "Theoretical discussion of the scanning tunneling microscope", *Surf. Sci.* **151**, 543 (1985).
30. W. Schmickler: "On the possibility of measuring the adsorbate density of states with a scanning tunneling microscope", *J. Electroanal. Chem.* **296**, 283 (1990).
31. J. Halbritter: "On tunneling through inhomogeneous potential barriers showing resonances exemplified for Nb₂O₅ barriers", *Surf. Sci.* **159**, 509 (1985).
32. L. I. Glazman und R. I. Shekhter: "Phonon-assisted resonant tunneling", *Solid State Commun.* **66**, 65 (1988).
33. Y. Xu, A. Matsuda und M. R. Beasley: "Role of inelastic effects on tunneling via localized states in metal-insulator-metal tunnel junctions", *Phys. Rev. Lett.* **42**, 1492 (1990).
34. M. Sumetskii und A. A. Kornyshev: "Noise in STM due to atoms moving in the tunneling space", *Phys. Rev. B* **48**, 17493 (1993).
35. M. Sumetskii, A. A. Kornyshev und U. Stimming: "Adatom diffusion characteristics from STM noise: theory", *Surf. Sci.* **307-309**, 23 (1994).
36. A. A. Kornyshev: "Noise in STM due to reorientations of adsorbed molecules", *J. Electroanal. Chem.* **376**, 9 (1994).
37. W. Schmickler und D. Henderson: "A model for the scanning tunneling microscope operating in an electrolyte solution", *J. Electroanal. Chem.* **290**, 283 (1990).
38. S. M. Lindsay, T. W. Ling, J. Pan, D. Lampner, A. Vaught, J. P. Lewis und O. F. Sankey: "Electron tunneling in electrochemical STM" in *Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface* (eds. A. A. Gewirth und H. Siegenthaler) S. 25 (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995).

39. G. Repphuhn: "Tunnelspektroskopische Untersuchungen bei in situ STM", Diplomarbeit (Karlsruhe, 1993).
40. R. D. Young: "Surface microtopography", *Phys. Today* **42** (1971).
41. R. D. Young, J. Ward und F. Scire: "The Topografiner: An Instrument for Measuring Surface Microtopography", *Rev. Sci. Instr.* **43**, 999 (1972).
42. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel: "Tunneling through a controllable vacuum gap", *Appl. Phys. Lett.* **40**, 178 (1982).
43. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel: "Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy", *Phys. Rev. Lett.* **49**, 57 (1982).
44. G. Binnig und H. Rohrer: "Scanning tunneling microscopy", *Helvetica Physica Acta* **55**, 726 (1982).
45. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel: "7x7 Reconstruction on Si(111) Resolved in Real Space", *Phys. Rev. Lett.* **50**, 120 (1983).
46. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Weibel: "(111) Facets as the origin of reconstructed Au(110) surfaces", *Surf. Sci.* **131**, L379 (1983).
47. A. M. Baró, G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber, E. Stoll, A. Baratoff und F. Salvan: "Real-Space Observation of the 2x1 Structure of Chemisorbed Oxygen on Ni(110) by Scanning Tunneling Microscopy", *Phys. Rev. Lett.* **52**, 1304 (1984).
48. J. A. Golovchenko: "The Tunneling Microscope: A New Look at the Atomic World", *Science* **232**, 48 (1986).
49. R. M. Tromp, R. J. Hamers und J. E. Demuth: "Atomic and electronic contributions to Si(111)-(7x7) scanning-tunneling-microscopy images", *Phys. Rev. B* **34**, 1388 (1986).
50. R. J. Hamers, R. M. Tromp und J. E. Demuth: "Electronic and geometric structure of Si(111)-(7x7) and Si(001) surfaces", *Surf. Sci.* **181**, 346 (1987).
51. R. M. Feenstra, J. A. Stroscio, J. Tersoff und A. P. Fein: "Atom-Selective Imaging of the GaAs(110) Surface", *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1192 (1987).
52. G. Cox: "Untersuchung von Grenzflächen und Gitterbaufehlern in GaAs mit Hilfe der Rastertunnelmikroskopie", Dissertation (TH Aachen, 1990).
53. R. M. Feenstra: "Scanning tunneling spectroscopy", *Surf. Sci.* **299/300**, 965 (1994).
54. R. J. Behm, W. Hösler, E. Ritter und G. Binnig: "Correlation between Domain Boundaries and Surface Steps: A STM Study on Reconstructed Pt(100)", *Phys. Rev. Lett.* **56**, 228 (1986).
55. G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber und E. Stoll: "Real-space observation of the reconstruction of Au(100)", *Surf. Sci.* **144**, 321 (1984).
56. V. M. Hallmark, S. Chiang, J. F. Rabolt, J. D. Swalen und R. J. Wilson: "Observation of Atomic Corrugation on Au(111) by Scanning Tunneling Microscopy", *Phys. Rev. Lett.* **59**, 2879 (1987).
57. J. Wintterlin, J. Wiechers, T. Gritsch, H. Höfer und R. J. Behm: "Imaging of individual atoms on an Al(111) surface by scanning tunneling microscopy", *Journal of Microscopy* **152**, 423 (1988).
58. J. Wintterlin, J. Wiechers, H. Brune, T. Gritsch, H. Höfer und R. J. Behm: "Atomic-Resolution Imaging of Close-Packed Metal Surfaces by Scanning Tunneling Microscopy", *Phys. Rev. Lett.* **62**, 59 (1988).

-
59. P. H. Lippel, R. J. Wilson, M. D. Miller, C. Wöll und S. Chiang: "High-Resolution Imaging of Cooper-Phthalocyanine by Scanning-Tunneling Microscopy", *Phys. Rev. Lett.* **62**, 171 (1989).
 60. A. Samsavar, E. S. Hirschorn, T. Miller, F. M. Leibsle, J. A. Eades und T.-C. Chiang: "High-Resolution Imaging of a Dislocation on Cu(111)", *Phys. Rev. Lett.* **65**, 1607 (1990).
 61. E. Kopatzki und R. J. Behm: "STM imaging and local order of oxygen adlayers on Ni(100)", *Surf. Sci.* **245**, 255 (1991).
 62. C. J. Chen: "Origin of atomic Resolution on Metal Surface in Scanning Tunneling Microscopy", *Phys. Rev. Lett.* **65**, 448 (1990).
 63. M. Schmid, H. Stadler und P. Varga: "Direct Observation of Surface Chemical Order by Scanning Tunneling Microscopy", *Phys. Rev. Lett.* **70**, 1441 (1993).
 64. H. Ohtani, R. J. Wilson, S. Chiang und C. M. Mate: "Scanning Tunneling Microscopy Observations of Benzene Molecules on the Rh(111)-(3x3)(C₂H₆ + 2 CO) Surface", *Phys. Rev. Lett.* **60**, 2398 (1988).
 65. D. M. Eigler und E. K. Schweizer: "Positioning single atoms with a scanning tunneling microscope", *Nature* **344**, 524 (1990).
 66. D. M. Eigler, P. S. Weiss, E. K. Schweizer und N. D. Lang: "Imaging Xe with a Low-Temperature Scanning Tunneling Microscope", *Phys. Rev. Lett.* **66**, 1189 (1991).
 67. T. Gritsch, D. Coulman, R. J. Behm und G. Ertl: "A Scanning Tunneling Microscopy Investigation of the 1x2 \rightleftharpoons 1x1 Structural Transformation of the Pt(110) Surface", *Applied Physics A: Solids and Surfaces* **49**, 403 (1989).
 68. T. A. Land, T. Michely, R. J. Behm, J. C. Hemminger und G. Comsa: "Direct observation of surface reactions by scanning tunneling microscopy: Ethylene to ethylidyne to carbon particles to graphite on Pt(111)", *J. Chem. Phys.* **97**, 6774 (1992).
 69. V. M. Hallmark, S. Chiang, J. K. Brown und C. Wöll: "Real-Space Imaging of the Molecular Organization of Naphthalene on Pt(111)", *Phys. Rev. Lett.* **66**, 48 (1991).
 70. S. Richter und Y. Manassen: "Aspects of Molecular Imaging with a Scanning Tunneling Microscope", *J. Phys. Chem.* **98**, 2941 (1994).
 71. G. C. McGonical, R. H. Bernhardt und D. J. Thomson: "Imaging alkane layers at the liquid/graphite interface with the scanning tunneling microscope", *Appl. Phys. Lett.* **57**, 28 (1990).
 72. W. Mizutani, M. Shigeno, M. Ono und K. Kajimura: "Voltage-dependent scanning tunneling microscopy images of liquid crystals on graphite", *Appl. Phys. Lett.* **56**, 1974 (1990).
 73. R. M. Feenstra, J. A. Stroscio und A. P. Fein: "Tunneling spectroscopy of the Si(111)2x1 surface", *Surf. Sci.* **181**, 295 (1987).
 74. J. A. Stroscio und R. M. Feenstra: "A STS of oxygen adsorbates on the GaAs(110) surface", *J. Vac. Sci. Technol. B* **6**, 1472 (1988).
 75. M. Wassermeier, V. Bressler-Hill, R. Maboudin, K. Pond, X.-S. Wang, W. H. Weinberg und P. M. Petroff: "Scanning tunneling microscopy of the filled and empty arsenic states on the GaAs(001)-(2x4) surface", *Surf. Sci.* **278**, L147 (1992).

76. S. E. Gilbert und J. H. Kennedy: "STM Tunneling Spectroscopy of $\text{TiO}_2(001)$ in Air", *Surf. Sci.* **225**, L1 (1990).
77. M. Jobin, R. Emch, F. Zenhausern, S. Steinemann und P. Descouts: "Characterization of oxide film on titanium by STM/STS: Influence of the tip composition", *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1263 (1990).
78. G. S. Rohrer, V. E. Henrich und D. A. Bonnell: "A scanning tunneling microscopy and spectroscopy study of the $\text{TiO}_{2-x}(110)$ surface", *Surf. Sci.* **278**, 146 (1992).
79. G. Binnig, K. H. Frank, H. Fuchs, N. Garcia, B. Reihl, H. Rohrer, F. Salvan und A. R. Williams: "Tunneling Spectroscopy and Inverse Photoemission: Image and Field States", *Phys. Rev. Lett.* **55**, 991 (1985).
80. G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber: "Atomic Force Microscope", *Phys. Rev. Lett.* **56**, 930 (1986).
81. D. W. Pohl: "SXM- Rastermikroskopien für x-beliebige Oberflächeneigenschaften", *Phys. Bl.* **47**, 517 (1991).
82. H. Rohrer: "Scanning tunneling microscopy: a surface science tool and beyond", *Surf. Sci.* **299/300**, 956 (1994).
83. H. Fuchs: "SXM-Methoden - nützliche Werkzeuge für die Praxis", *Phys. Bl.* **50**, 837 (1994).
84. C. F. Quate: "The AFM as a tool for surface imaging", *Surf. Sci.* **299/300**, 980 (1994).
85. P. K. Hansma, R. Sonnenfeld, J. Schneir, B. Drake und J. Hadzicki: "A Scanning Tunneling Microscope Can be operated in Air", *Bull. Am. Phys. Soc.* **30**, 309 (1985).
86. S.-I. Park und C. F. Quate: "Tunneling microscopy of graphite in air", *Appl. Phys. Lett.* **48**, 112 (1986).
87. R. Sonnenfeld und P. K. Hansma: "Atomic-Resolution Microscopy in Water", *Science* **232**, 211 (1986).
88. O. Lev, F.-R. Fan und A. J. Bard: "The application of Scanning Tunneling Microscopy to In Situ studies of Nickel Electrodes under Potential Control", *J. Electrochem. Soc.* **135**, 783 (1988).
89. K. Itaya, K. Higaki und S. Sugawara: "In-situ Scanning Tunneling Microscopy of Platinum Electrode in Sulfuric Acid", *Chem. Lett.* **3**, 421 (1988).
90. P. Lustenberger, H. Rohrer, R. Christoph und H. Siegenthaler: "Scanning tunneling microscopy at potential controlled surfaces in electrolytic environment", *J. Electroanal. Chem.* **243**, 225 (1988).
91. A. A. Gewirth und A. J. Bard: "In Situ Scanning Tunneling Microscopy of the Anodic Oxidation of Highly Oriented Pyrolytic Graphite Surfaces", *J. Phys. Chem.* **92**, 5563 (1988).
92. O. M. Magnussen, J. Hotlos, R. J. Behm, N. Batina und D. M. Kolb: "An in-situ scanning tunneling microscopy study of electrochemically induced "hex" \leftrightarrow (1x1) transitions on Au(100) electrodes", *Surf. Sci.* **296**, 310 (1993).
93. X. P. Gao, G. J. Edens, A. Hamelin und M. J. Weaver: "Real-space formation and dissipation mechanisms of hexagonal reconstruction on Au(100) in aqueous Media as explored by potentiodynamic scanning tunneling microscopy", *Surf. Sci.* **296**, 333 (1993).

94. D. M. Kolb und J. Schneider: "The study of reconstructed electrode surfaces: Au(100)-(5x20)", *Surf. Sci.* **162**, 764 (1985).
95. K. Sashikata, N. Furuya und K. Itaya: "In situ electrochemical scanning tunneling microscopy of single-crystal surfaces of Pt(111), Rh(111) and Pd(111) in aqueous sulfuric acid solution", *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 457 (1991).
96. D. J. Trevor, C. E. Chidsey und D. N. Loiacono: "In Situ Scanning-Tunneling-Microscope Observation of Roughening, Annealing and Dissolution of Gold (111) in an Electrochemical Cell", *Phys. Rev. Lett.* **62**, 929 (1989).
97. H. Honbo, S. Sugawara und K. Itaya: "Detailed in Situ Scanning Tunneling Microscopy of Single Crystal Planes of Gold(111) in Aqueous Solutions", *Anal. Chem.* **62**, 2424 (1990).
98. N. Breuer, A. M. Funtikov, U. Stimming und R. Vogel: "In situ electrochemical STM imaging of roughened gold and platinum electrode surfaces", *Surf. Sci.* (im Druck).
99. N. Breuer, U. Stimming und R. Vogel: "Cluster Formation and Dissolution on Electrode Surfaces" in *Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface* (eds. A. A. Gewirth und H. Siegenthaler) S. 121 (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995).
100. D. J. Trevor und C. E. D. Chidsey: "Room temperature surface diffusion mechanisms observed by scanning tunneling microscopy", *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 964 (1991).
101. S. A. Hendricks, Y.-T. Kim und A. J. Bard: "Imaging of the in situ deposition of lead on Highly Oriented Pyrolytic Graphite by Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Microscopy", *J. Electroanal. Chem.* **139**, 2818 (1992).
102. R. Sonnenfeld und B. C. Schardt: "Tunneling microscopy in an electrochemical cell: Images of Ag plating", *Appl. Phys. Lett.* **49**, 1172 (1986).
103. R. S. Robinson: "Real-time in situ studies of metal electrodeposition with scanning tunneling microscopy", *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 511 (1990).
104. S. G. Corcoran, G. S. Chakarova und K. Sieradzki: "Stranski-Krastanov Growth of Ag on Au(111) Electrodes", *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1585 (1993).
105. N. Breuer, U. Stimming und R. Vogel: "Formation, Stability and Dissolution of Clusters on Electrodes Monitored by In-Situ STM", *Electrochim. Acta* (im Druck).
106. N. Batina, T. Will und D. M. Kolb: "Study of the Initial Stages of Copper Deposition by in situ Scanning Tunneling Microscopy", *Faraday Discuss.* **94**, 93 (1992).
107. R. J. Nichols, D. M. Kolb und R. J. Behm: "STM observations of the initial stages of copper deposition on gold single-crystal electrodes", *J. Electroanal. Chem.* **313**, 109 (1991).
108. R. J. Nichols, W. Beckmann, H. Meyer, N. Batina und D. M. Kolb: "An in situ scanning tunneling microscopy study of bulk copper deposition and the influence of an organic additive", *J. Electroanal. Chem.* **330**, 381 (1992).
109. R. J. Nichols, C. E. Bach und H. Meyer: "The Effect of Three Organic Additives on the Structure and Growth of Electrodeposited Copper: An In-Situ Scanning Probe Microscopy Study", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **97**, 1012 (1993).
110. M. J. Armstrong und R. H. Muller: "STM Observation of Electrodeposited Copper under Potential Control and Open Circuit", *J. Electrochem. Soc.* **136**, 584 (1989).

111. X. G. Zhang und U. Stimming: "The use of time-resolved scanning tunneling microscopy for the determination of microscopic reaction rates", *J. Electroanal. Chem.* **291**, 273 (1990).
112. R. S. Robinson: "Real-Time STM Observation of the Controlled Current Electrochemical Dissolution of a thin Silver Film", *J. Electrochem. Soc.* **136**, 3145 (1989).
113. B. Drake, R. Sonnenfeld, J. Schneir und R. K. Hansma: "Scanning Tunneling Microscopy of Processes at Liquid-Solid Interfaces", *Surf. Sci.* **181**, 92 (1987).
114. F.-R. F. Fan und A. J. Bard: "In Situ Scanning Tunneling Microscopy Study of the Corrosion of Type 304L Stainless Steel in Aqueous Chloride Media", *J. Electrochem. Soc.* **136**, 166 (1989).
115. X. G. Zhang und U. Stimming: "Scanning tunneling microscopy of copper corrosion in aqueous perchloric acid", *Corrosion Science* **30**, 951 (1990).
116. O. M. Magnussen, J. Hageböck, J. Hotlos und R. J. Behm: "In situ Scanning Tunneling Microscopy Observations of a Disorder-Order Phase Transition in Hydrogensulfate Adlayers on Au(111)", *Faraday Discussion* **94**, 329 (1992).
117. A. M. Funtikov, U. Linke, U. Stimming und R. Vogel: "An in-situ STM study of anion adsorption on Pt(111) from sulfuric acid solutions", *Surf. Sci.* **324**, L343 (1994).
118. P. Zelenay und A. Wieckowski: "Radiochemical Assay of Adsorption at Single Crystal/ Solution Interfaces", *J. Electrochem. Soc.* **139**, 2552 (1992).
119. I. Oda, J. Inukai und M. Ito: "Compression structures of carbon monoxide on a Pt (111) electrode surface studied by in situ scanning tunneling microscopy", *Chem. Phys. Lett.* **203**, 99 (1993).
120. F. Ogletree und M. Salmeron: "Scanning tunneling microscopy and the atomic structure of solid surfaces", *Progress in Solid State Chemistry* **20**, 235 (1990).
121. S. R. Snyder und H. S. White: "Scanning Tunneling Microscopy, Atomic Force Microscopy and Related Techniques", *Anal. Chem.* **64**, 116 (1992).
122. D. R. Louder und B. A. Parkinson: "Scanning Probe Microscopy", *Anal. Chem.* **66**, 84 (1994).
123. R. Sonnenfeld, J. Schneir und P. K. Hansma: "Scanning Tunneling Microscopy: A Natural for Electrochemistry" in *Modern Aspects of Electrochemistry* (eds. R. E. White, J. O. Bockris und B. E. Conway) S. 1 (Plenum Press, New York, 1990).
124. T. R. J. Cataldi, I. G. Blackham, G. A. D. Briggs, J. B. Pethica und H. A. O. Hill: "In situ scanning tunneling microscopy - New Insight for Electrochemical Electrode-Surface Investigations", *J. Electroanal. Chem.* **290**, 1 (1990).
125. H. Siegenthaler und R. Christoph: "In-situ Scanning Tunneling Microscopy in Electrochemistry" in *Scanning Tunneling Microscopy and Related Methods* (eds. R. J. Behm, N. Garcia und H. Rohrer) S. 315 (Kluwer Academic Press, Dordrecht-Boston-London, 1990).
126. A. J. Bard und F.-R. F. Fan: "Applications in Electrochemistry" in *Scanning Tunneling Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications* (eds. D. A. Bonnell) S. 287 (VCH Publishers, New York, 1993).
127. H. Rohrer: "STM: 10 years after", *Ultramicroscopy* **42-44**, 1 (1992).

-
128. A. Selloni, P. Carnevali, E. Tosatti und C. D. Chen: "Voltage-dependent scanning-tunneling microscopy of a crystal surface: Graphite", *Phys. Rev. B* **31**, 2602 (1985).
 129. J. M. Soler, A. M. Baró, N. Garcia und H. Rohrer: "Interatomic Forces in Scanning Tunneling Microscopy: Giant Corrugations of the Graphite Surface", *Phys. Rev. Lett.* **57**, 444 (1986).
 130. H. J. Mamin, E. Ganz, D. W. Abraham, R. E. Thomson und J. Clarke: "Contamination-mediated deformation of graphite by the scanning tunneling microscope", *Phys. Rev. B* **34**, 9015 (1986).
 131. M. Salmeron, D. F. Ogletree, C. Ocal, H. C. Wang, G. Neubauer, W. Kolbe und G. Meyers: "Tip-surface forces during imaging by scanning tunneling microscopy", *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1347 (1991).
 132. E. Ganz, K. Sattler und J. Clarke: "Scanning tunneling microscopy of Cu, Ag, Au and Al adatoms, small clusters and islands on graphite", *Surf. Sci.* **219**, 33 (1989).
 133. E. Ganz, K. Sattler und J. Clarke: "Scanning tunneling microscopy of silver, gold and aluminum monomers and small clusters on graphite", *J. Vac. Sci. Technol. A* **6**, 419 (1988).
 134. B. Schleicher, T. Jung, H. Hug und H. Burtscher: "Ultrafine particles adsorbed on HOPG measured by STM", *Zeitschrift für Physik D - Atoms, Molecules and Clusters* **19**, 327 (1991).
 135. L. Vazquez, A. H. Creus, P. Carro, P. Ocon, P. Herrasti, C. Palacio, J. M. Vara, R. C. Salvarezza und A. J. Arvia: "Scanning Tunneling Microscopy and Scanning Electron Microscopy Observations of the Early Stage of Silver Deposition on Graphite Single Crystal Electrodes", *J. Phys. Chem.* **96**, 10454 (1992).
 136. A. Humbert, M. Dayez, S. Sangay, C. Chapon und C. R. Henry: "Scanning tunneling microscopy and transmission electron microscopy studies of Au and Pd clusters grown on a clean graphite surface", *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 311 (1990).
 137. H. A. Wierenga, L. Soethout, J. W. Gerritsen, B. E. C. v. d. Leemput, H. v. Kempen und G. Schmid: "Direct Imaging of $\text{Pd}_{561}(\text{phen})_{38+2}\text{O}_n$ and $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ Cluster using Scanning Tunneling Microscopy", *Adv. Mat.* **2**, 482 (1990).
 138. R. Nishitani, A. Kasuya, S. Kubota und Y. Nishina: "Dendritic aggregation of gold particles on graphite surface", *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 806 (1991).
 139. R. Nishitani, A. Kasuya, S. Kubota und Y. Nishina: "STM observation of Au fine-particles on graphite", *Zeitschrift für Physik D - Atoms, Molecules and Clusters* **19**, 333 (1991).
 140. L. E. C. v. d. Leemput, J. W. Gerritsen, P. H. H. Rongen, R. T. M. Smokers, H. A. Wierenga, H. v. Kempen und G. Schmid: "Scanning tunneling microscopy observations of metallic clusters Pd_{561} and Au_{55} and the implications of their use as a well defined tip", *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 814 (1991).
 141. K. Itaya und S. Sugawara: "Scanning Tunneling Microscopy with Atomic Resolution in Aqueous Solutions", *Chem. Lett.* 1927 (1987).
 142. U. Müller, K. Sattler, J. Xhie, N. Venkateswaran und G. Raina: "A scanning tunneling microscope study of single platinum atoms, platinum dimers and trimers on highly-oriented pyrolytic graphite", *Zeitschrift für Physik D - Atoms, Molecules and Clusters* **19**, 319 (1991).

143. J. Xhie, K. Sattler, U. Müller, N. Venkaterswaran und G. Raina: "Superstructures on graphite near platinum particles", *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 833 (1991).
144. K. L. Yeung und E. E. Wolf: "Scanning tunneling microscopy study of supported Pt and Pd catalysts: Microstructure and morphology", *J. Vac. Sci. Technol. A* **10**, 651 (1992).
145. S. Lee, H. Permana und K. Y. S. Ng: "Investigation by scanning tunneling microscopy of the effect of preparative variables on the degree of aggregation of platinum on highly oriented pyrolytic graphite", *J. Vac. Sci. Technol. B* **10**, 561 (1992).
146. Z. Ma, C. Zhu, J. Shen und S. Pang: "Behavior of small metal clusters on solid crystal surfaces", *Ultramicroscopy* **42-44**, 1350 (1992).
147. T. Ngo, L. Brandt, R. S. Williams und H. D. Kaesz: "Scanning tunneling microscopy study of platinum deposited on graphite by metalorganic chemical vapor deposition", *Surf. Sci.* **291**, 411 (1993).
148. S. Lee, H. Permana und K. Y. S. Ng: "Observation by Scanning Tunneling Microscopy of the Morphology Change of Pt/HOPG After NO-CO Reaction", *Carbon* **32**, 145 (1994).
149. N. Breuer, U. Stimming und R. Vogel: "An investigation of the temporal dynamics of metal clusters on electrode surfaces", *Surface and Coatings Technology* **67**, 145 (1994).
150. A. Humbert, M. Dayez, S. Granjeaud, P. Ricci, C. Chapon und C. R. Henry: "Ultrahigh vacuum and air observation of Pd clusters grown on clean graphite", *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 804 (1991).
151. L. Porte, M. Phaner, C. Noupa, B. Tardy und J. C. Bertolini: "Scanning tunneling microscopy investigation of small Palladium catalyst particles supported on graphite", *Ultramicroscopy* **42-44**, 1355 (1992).
152. A. Sartre, M. Phaner, L. Porte und G. N. Sauvion: "STM and ESCA studies of palladium particles deposited on a HOPG surface", *Appl. Surf. Sci.* **70/71**, 402 (1993).
153. H. N. Aiyer, V. Vijayakrishnan, G. N. Subbanna und C. N. R. Rao: "Investigations of Pd clusters by the combined use of HREM, STM, high-energy spectroscopies and tunneling conductance measurements", *Surf. Sci.* **313**, 392 (1994).
154. Y. Murakami, K. Naoi, K. Yahikozawa und Y. Takasu: "High-Resolution Images of Pd Particles Supported on Highly Oriented Pyrolytic Graphite and Glassy Carbon", *J. Electrochem. Soc.* **141**, 2511 (1994).
155. U. Müller, K. Sattler, J. Xhie, N. Venkateswaran und G. Raina: "Scanning tunneling microscopy of single platinum atoms and small platinum clusters on highly oriented pyrolytic graphite", *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 829 (1991).
156. D. M. Schaefer, A. Ramachandra, R. P. Andres und R. Reifenberger: "Imaging nanometer-size metallic clusters with the atomic force microscope", *Z. Phys. D* **26**, 249 (1993).
157. K. L. Yeung und E. E. Wolf: "A scanning tunneling microscopy study of the platinum catalysts particles supported on graphite", *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 798 (1991).

-
158. T. R. Albrecht, M. M. Dovek, M. D. Kirk, C. D. Lang, C. F. Quate und D. P. E. Smith: "Nanometer-scale hole formation on graphite using STM", *Appl. Phys. Lett.* **55**, 1727 (1989).
 159. J. B. Pethica: "Atomic-scale engineering", *Nature* **331**, 301 (1988).
 160. P. Moriarty und G. Hughes: "Atomic resolved material displacement on graphite surfaces by scanning tunneling microscopy", *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2338 (1992).
 161. P. Zeppenfeld, C. P. Lutz und D. M. Eigler: "Manipulating atoms and molecules with a scanning tunneling microscope", *Ultramicroscopy* **42-44**, 128 (1992).
 162. H. J. Mamin, S. Chiang, H. Birk, P. H. Guenther und D. Rugar: "Gold deposition from a scanning tunneling microscope tip", *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 1398 (1991).
 163. G. S. Hsiao, R. M. Penner und J. Kingsley: "Deposition of metal nanostructures onto Si(111) surfaces by field evaporation in the scanning tunneling microscope", *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1350 (1994).
 164. H. J. Mamin, H. Birk, P. Wimmer und D. Rugar: "High-speed scanning tunneling microscopy: Principles and applications", *J. Appl. Phys.* **75**, 161 (1994).
 165. R. Ullmann, T. Will und D. M. Kolb: "Nanoscale decoration of Au(111) electrodes with Cu clusters by an STM", *Chem. Phys. Lett.* **209**, 238 (1993).
 166. W. Li, J. A. Virtanen und R. M. Penner: "Nanometer-scale electrochemical deposition of silver on graphite using a scanning tunneling microscope", *Appl. Phys. Lett.* **60**, 1181 (1992).
 167. W. Li, J. A. Virtanen und R. M. Penner: "A Nanometer-Scale Galvanic Cell", *J. Phys. Chem.* **96**, 6529 (1992).
 168. C. H. Hamann und W. Vielstich: in *Elektrochemie II* S. 142 (Verlag Chemie, Weinheim, 1981).
 169. F. C. Frank und J. H. v. d. Merwe: "One-dimensional dislocations. I. Static theory", *Proc. Roy. Soc. A* **198**, 205 (1949).
 170. M. Volmer und A. Weber: "Keimbildung in übersättigten Gebilden", *Z. Phys. Chem.* **119**, 277 (1926).
 171. J. N. Stranski und L. Krastanow: "Zur Theorie der orientierten Ausscheidung von Ionenkristallen aufeinander", *Sitzungsberichte Akademie der Wissenschaften in Wien* **146**, 797 (1938).
 172. W. Ostwald: "Über die vermeintliche Isomerie des roten und gelben Quecksilberoxyds und die Oberflächenspannung fester Körper", *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **34**, 495 (1900).
 173. C. Wagner: "Theorie der Alterung von Niederschlägen durch Umlösen (Ostwald-Reifung)", *Zeitschrift für Elektrochemie* **65**, 581 (1961).
 174. S. Trasatti: "The Work Function in Electrochemistry" in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering* (eds. H. Gerischer und C. W. Tobias) S. 213 (Wiley, New York, 1977).
 175. M. G. Mason: "Electronic structure of supported small metal clusters", *Phys. Rev. B* **27**, 748 (1983).
 176. S. J. O'Shea, M. E. Welland und T. Rayment: "Solvation forces near a graphite surface measured with atomic force microscope", *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2356 (1992).

177. D. Henderson und K.-Y. Chan: "Potential distribution in the solution of a STM", *J. Electroanal. Chem.* **330**, 395 (1992).
178. U. Stimming, R. Vogel, D. M. Kolb und T. Will: "Metal deposition and dissolution monitored by in situ STM", *J. Power Sources* **43**, 169 (1993).
179. J. Divisek, W. Schmickler und U. Stimming, persönliche Mitteilung.
180. J. S. Foster, J. E. Frommer und P. C. Arnett: "Molecular manipulation using a tunneling microscope", *Nature* **331**, 324 (1988).
181. K. Besocke: "An easily operable scanning tunneling microscope", *Surf. Sci.* **181**, 145 (1987).
182. T. Michely, K. H. Besocke und M. Teske: "A combined scanning tunneling and field ion microscope", *Journal of Microscopy* **152**, 77 (1988).
183. J. Frohn, J. F. Wolf, K. Besocke und M. Teske: "Coarse tip distance adjustment and positioner for a scanning tunneling microscope", *Rev. Sci. Instr.* **60**, 1200 (1989).
184. C. E. Bach, R. J. Nichols, W. Beckmann, H. Meyer, A. Schulte, J. O. Besenhard und P. D. Jannakoudakis: "Effective Insulation of Scanning Tunneling Microscopy Tips for Electrochemical Studies Using an Electropainting Method", *J. Electrochem. Soc.* **140**, 1281 (1993).
185. G. Denuault, M. V. Mirkin und A. J. Bard: "Direct determination of diffusion coefficients by chronoamperometry at microdisk electrodes", *J. Electroanal. Chem.* **308**, 27 (1991).
186. M. J. Heben, M. M. Dovek, N. S. Lewis, R. M. Penner und C. F. Quate: "Preparation of STM tips for in-situ characterization of electrode surfaces", *Journal of Microscopy* **152**, 651 (1988).
187. A. F. Holleman und E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* (Walter de Gruyter, Berlin, 1985).
188. M. T. Reetz und W. Helbig: "Size-Selective Synthesis of Nanostructured Transition Metal Clusters", *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 7401 (1994).
189. W. Helbig: "Metallkolloide: Elektrochemische Darstellung und Charakterisierung", Dissertation (Ruhr-Universität Bochum, 1994).
190. P. Trucano und R. Chen: "Structure of graphite by neutron diffraction", *Nature* **258**, 137 (1975).
191. D. Tomanek, S. G. Louie, H. J. Mamin, D. W. Abraham, R. E. Thomson, E. Ganz und J. Clarke: "Theory and observation of highly asymmetric atomic structure in scanning-tunneling-microscopy images of graphite", *Phys. Rev. B* **35**, 7790 (1987).
192. H. Chang und A. J. Bard: "Formation of Monolayer Pits of Controlled Nanometer Size on Highly Oriented Pyrolytic Graphite by Gasification Reactions as studied by Scanning Tunneling Microscopy", *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 4598 (1990).
193. F. Atamny, R. Schlögl, W. J. Wirth und J. Stephan: "Topochemistry of graphite oxidation", *Ultramicroscopy* **42-44**, 660 (1992).
194. K. R. Kneten und R. L. McCreery: "Effects of Redox System Structure on Electron-Transfer Kinetics at Ordered Graphite and Glassy Carbon Electrodes", *Anal. Chem.* **64**, 2518 (1992).

195. C. A. McDermott, K. R. Kneten und R. L. McCreery: "Electron Transfer Kinetics of Aquated $\text{Fe}^{3/+2}$, $\text{Eu}^{3/+2}$ and $\text{V}^{3/+2}$ at Carbon Electrodes; Inner Sphere Catalysis by Surface Oxides", *J. Electrochem. Soc.* **140**, 2593 (1993).
196. W. Haiss, D. Lackey, J. K. Sass und K. H. Besocke: "Atomic resolution scanning tunneling microscopy images of Au(111) surfaces in air and polar organic solvents", *J. Chem. Phys.* **95**, 2193 (1991).
197. W. Haiss, J. K. Sass, X. Gao und M. J. Weaver: "Iodine adlayer structure on Au(111) as discerned by atomic-resolution scanning tunneling microscopy: relation to iodide electrochemical adsorption", *Surf. Sci.* **274**, L593 (1992).
198. V. M. Schmidt und E. Pastor: "Electrochemical reactions of ethine on polycrystalline Au electrodes", *J. Phys. Chem.* (zur Veröffentlichung eingereicht).
199. D. V. Heyd und D. A. Harrington: "Platinum oxide growth for cyclic voltammetry", *J. Electroanal. Chem.* **335**, 19 (1992).
200. A. Wallau: "In-situ Infrarotspektroskopische Untersuchungen zur Adsorption von Kohlenmonoxid an polykristallinen Platin/Ruthenium Legierungen", Diplomarbeit (Bonn, 1993).
201. R. Ianniello, V. M. Schmidt, U. Stimming, J. Stumper und A. Wallau: "CO adsorption and oxidation on Pt and Pt-Ru alloys: Dependence on substrate composition", *Electrochim. Acta* **39**, 1863 (1994).
202. B. Beden, C. Lamy, N. R. d. Tacconi und A. J. Arvia: "The electrooxidation of CO: A Test Reaction in electrocatalysis", *Electrochim. Acta* **35**, 691 (1990).
203. J. C. Canullo, W. E. Triaca und A. J. Arvia: "Changes in the electrochemical response of polycrystalline Platinum electrodes promoted by fast repetitive square wave potential signals", *J. Electroanal. Chem.* **175**, 337 (1984).
204. R. M. Cervino, W. E. Triaca und A. J. Arvia: "A Novel Effect. Changes in the Electrochemical Response of Polycrystalline Platinum Promoted by Very Fast Potential Perturbations", *J. Electrochem. Soc.* **132**, 266 (1985).
205. A. J. Arvia, J. C. Canullo, E. Custidiano, C. L. Perdriel und W. E. Triaca: "Electrochemical faceting of metal electrodes", *Electrochemical Acta* **34**, 1359 (1989).
206. W. E. Triaca und A. J. Arvia: "The electrochemical faceting of metal surfaces: Preferred crystallographic orientation and roughening effects in electrocatalysis", *J. Appl. Electrochem.* **20**, 347 (1990).
207. D. A. J. Rand und R. Woods: "A Study of the dissolution of Platinum, Palladium, Rhodium and Gold Electrodes in 1 M Sulfphuric acid by Cyclic Voltammetry", *J. Electroanal. Chem.* **35**, 209 (1973).
208. K. Kinoshita, J. T. Lundquist und P. Stonehart: "Potential cycling effects on Platinum electrocatalyst surfaces", *J. Electroanal. Chem.* **48**, 157 (1973).
209. M. Komiyama, J. Kobayashi und S. Morita: "Structure of platinum ultrafine particles in Pt/C catalyst observed by scanning tunneling microscopy", *J. Vac. Sci. Technol. A* **8**, 608 (1990).
210. M. Komiyama, S. Morita und N. Mikoshiba: "Supported metal model catalyst surfaces examined by STM", *Journal of Microscopy* **152**, 197 (1988).
211. J. F. Llopis und F. Colom: "Platinum" in *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements* (eds. A. J. Bard) S. 169 (Marcel Dekker, New York und Basel, 1976).

212. *Handbook of Chemistry and Physics* (eds. R. C. Weast und M. J. Astle) S. D-163 (CRC Press, 1983).
213. J. L. Zubimendi, L. Vazquez, P. Ocon, J. M. Vara, W. E. Triaca, R. C. Salvarezza und A. J. Arvia: "Early Stages of Platinum Electrodeposition on Highly Oriented Pyrolytic Graphite: Scanning Tunneling Microscopy Imaging and Reaction Pathway", *J. Phys. Chem.* **97**, 5095 (1993).
214. G. Beitel: "In situ Untersuchung einkristalliner Platin- und Goldoberflächen mit dem Rastertunnelmikroskop", Diplomarbeit (Ludwig-Maximilians-Universität München, 1990).
215. W. Schmickler und U. Stimming: "Growth and Decay of Metal Clusters on Surfaces", *J. Electroanal. Chem.* **366**, 203 (1994).
216. N. Breuer, U. Stimming und R. Vogel: "Dynamics of metal clusters investigated with in-situ electrochemical STM" (Extended Abstract No 879), *185th Meeting of the Electrochemical Society* (San Francisco, 1994).
217. J. A. Bett, K. Kinoshita und P. Stonehart: "Crystallite Growth of Platinum Dispersed on Graphitized Carbon Black", *J. Catal.* **35**, 307 (1974).
218. X. Chu, L. D. Schmidt, S. G. Chen und R. T. Yang: "Catalyzed Carbon Gasification studied by STM and AFM", *J. Catal.* **140**, 543 (1993).
219. Y. Takasu, E. Enami und Y. Matsuda: "Sorption and Desorption of Hydrogen over Very Small palladium Particles in Perchloric Acid", *Chem. Lett.* 1735 (1986).
220. N. Tateishi, K. Yahizokawa, K. Nishimura und Y. Takasu: "Hydrogen electrode reaction on electrodes of glassy carbon supported ultrafine Pd particles in alkaline media", *Electrochim. Acta* **37**, 2427 (1992).
221. M. Baldauf und D. M. Kolb: "A hydrogen adsorption and absorption study with ultrathin Pd overlayers on Au(111) and Au(100)", *Electrochim. Acta* **38**, 2145 (1993).
222. J. Wiechers, T. Twomey, D. M. Kolb und R. J. Behm: "An in situ STM study of Au(111) with atomic scale resolution", *J. Electroanal. Chem.* **248**, 451 (1988).
223. Y. Takasu, Y. Fujii, K. Yasuda, Y. Iwanaga und Y. Matsuda: "Electrocatalytic properties of ultrafine Platinum particles for hydrogen electrode reaction in an aqueous solution of sulfuric acid", *Electrochim. Acta* **34**, 453 (1989).
224. P. N. Ross: "Structure Sensitivity in Electrocatalytic Properties of Pt: II. Oxygen Reduction on Low Index Single Crystals and the Role of Steps", *J. Electrochem. Soc.* **126**, 78 (1979).
225. E. Ticanelli, J. G. Beery, M. T. Paffett und S. Gottesfeld: "An electrochemical, ellipsometric and surface science investigation of the PtRu bulk alloy surface", *J. Electroanal. Chem.* **258**, 61 (1989).
226. S. Mukurejee: "Particle size and structural effects in platinum electrocatalysis", *Journal of Applied Electrochemistry* **20**, 537 (1990).
227. W. Mahoney, D. M. Schaefer, A. Patil, R. P. Andres und R. Reifenberger: "Substrate induced deformation of nm-size gold clusters studied by non-contact AFM and TEM", *Surf. Sci.* **316**, 383 (1994).
228. M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, U. Stimming, N. Breuer und R. Vogel: "Visualization of Surfactants on Nanostructured Palladium Clusters by a Combination of STM and High-Resolution TEM Study", *Science* **267**, 367 (1994).

-
229. C. Becker, T. Fries, K. Wandelt, U. Kreibitz und G. Schmid: "Scanning tunneling microscopy investigation of stabilized Au₅₅ clusters", *J. Vac. Sci. Technol. B* **9**, 810 (1991).
230. U. Dürig, O. Züger, B. Michel, M. Häussling und H. Rigsdorf: "Electronic and mechanical characterization of self-assembled alkanethiol monolayers by scanning tunneling microscopy combined with interaction force gradient sensing", *Phys. Rev. B* **48**, 1711 (1993).
231. S. Chiang: "Molecular Imaging by STM" in *Scanning Tunneling Microscopy I: General Principles and Applications to Clean and Adsorbate-Covered Surfaces* (eds. H.-J. Güntherodt und R. Wiesendanger) S. 181 (Springer, Berlin, 1992).
232. W. J. Li, J. A. Virtanen und R. M. Penner: "Self-Assembly of n-Alkanethiolate Monolayers on Silver Nanostructures: Determination of the Apparent Thickness of the Monolayer by Scanning Tunneling Microscopy", *J. Phys. Chem.* **98**, 11751 (1994).
233. J. J. Pireaux, C. Gregoire, J. A. Gardella und P. A. Cornelio: "Thin polymer films on metal: assessment of a conductivity mechanism via valence band spectra", *J. Electron Spectrosc.* **68**, 541 (1994).
234. S. E. Anderson und G. L. Nyberg: "UPS of Thiols and disulfides adsorbed on Cu(410): CH₃SH, C₂H₅SH, C₃H₇SH, (CH₃S)₂, (C₂H₅S)₂, (C₃H₇S)₂", *J. Electron Spectrosc.* **52**, 735 (1990).
235. M. F. Crommie, C. P. Lutz und D. M. Eigler: "Confinement of Electrons to Quantum Corrals on a Metal Surface", *Science* **262**, 218 (1993).
236. R. M. Penner, M. J. Heben, N. S. Lewis und C. F. Quate: "Mechanistic investigation of nanometer-scale lithography at liquid-covered graphite surfaces", *Appl. Phys. Lett.* **58**, 1389 (1991).
237. C. B. Ross, L. Sun und R. M. Crooks: "Scanning Probe Lithography, 1. Scanning Tunneling Microscope Induced Lithography of Self Assembled n-Alkanethiol Monolayer Resists", *Langmuir* **9**, 632 (1993).
238. C. H. Hamann und W. Vielstich, *Elektrochemie II* (Verlag Chemie, Weinheim, 1981).
239. P. W. Atkins, *Physikalische Chemie* (VCH, Weinheim, 1990).
240. O. E. Hüsler, D. H. Craston und A. J. Bard: "High-resolution deposition and etching of metals with a scanning electrochemical microscope", *J. Vac. Sci. Technol. B* **6**, 1873 (1988).
241. M. V. Mirkin, F. F. Fan und A. J. Bard: "Direct Electrochemical Measurements Inside a 2000 Å Thick Polymer Film by Scanning Electrochemical Microscopy", *Science* **257**, 364 (1992).
242. S. A. Quaiser, persönliche Mitteilung.

A.4 Publikationen

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden bereits publiziert.

Vorträge

N. Breuer, U. Stimming und R. Vogel

"Cluster formation and dissolution on electrode surfaces"

Nato-Tagung: Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface

Sophia Antipolis, 10.7. - 22.7.1993.

N. Breuer, U. Stimming und R. Vogel

"An investigation of the temporal dynamics of metal clusters on electrode surfaces"

European Congress on in situ STM/AFM

Kopenhagen, 14.2. - 15.2.1994.

N. Breuer, U. Stimming und R. Vogel

"Clusterdynamik auf Elektrodenoberflächen"

AGEF-Workshop: "Rastersondenmikroskopie in der Elektrochemie"

Jülich, 18.3.1994.

N. Breuer, U. Stimming und R. Vogel

"In-situ STM Untersuchungen von Elektrodenoberflächen"

DPG-Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik

Münster, 21.3-25.3.1994.

N. Breuer, U. Stimming und R. Vogel

"Dynamics of metal clusters investigated with in-situ electrochemical STM"

185th Meeting of the Electrochemical Society

San Francisco, 22.5. - 27.5.1994.

N. Breuer, U. Stimming und R. Vogel

"The Electrochemical Behaviour of Surface Clusters Investigated with STM"

Surface Science and Electrochemistry

San Benedetto del Tronto, 12.9. - 16.9.1994.

N. Breuer, R. Penner, U. Stimming und R. Vogel

"Chemische Identifikation von Nanostrukturen mit einem Rastertunnelmikroskop"

DPG-Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik

Berlin, 20.3. - 24.3.1995.

Poster

N. Breuer, U. Stimming und R. Vogel

"Substrate-Deposit Interaction During Metal Deposition and Dissolution Reactions"

Nato-Tagung: Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface

Sophia Antipolis, 10.7. - 22.7.1993.

N. Breuer, W. Schmickler, U. Stimming und R. Vogel

"A structural investigation of metal clusters on electrode surfaces"

44th-Meeting of the International Society of Electrochemistry

Berlin, 5.9. - 11.9.1993.

N. Breuer, U. Stimming und R. Vogel

"An investigation of the dynamics of metal clusters on electrode surfaces"

International Conference at Reisenburg: "Surface Structure and Electrochemical Reactivity"

Reisenburg, 11.10. - 15.10.1993.

N. Breuer, U. Stimming und R. Vogel

"Formation, Stability and Dissolution of Clusters on Electrodes Monitored by In-situ STM"

6th International Fischer-Symposium on Nanotechniques in electrochemistry

Karlsruhe, 13.6. - 16.6.1994.

N. Breuer, U. Stimming und R. Vogel

"Fabrication and Investigation of supported metal clusters with in-situ STM"

45th Meeting of the International Society of Electrochemistry

Porto, 28.8. - 2.9.1994.

N. Breuer, A. Marmann, U. Stimming und R. Vogel

"Struktur und elektrochemische Reaktivität von Platinclustern in Abhängigkeit von ihrer Größenverteilung"

DPG-Frühjahrstagung des Arbeitskreises Festkörperphysik

Berlin, 20.3. - 24.3.1995.

Veröffentlichungen

N. Breuer, U. Stimming und R. Vogel

"An investigation of the temporal dynamics of metal clusters on electrode surfaces"

Surface and Coatings Technology **67**, 145 (1994).

M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, U. Stimming, N. Breuer und R. Vogel

"Visualization of Surfactants on Nanostructured Palladium Clusters by a Combination of STM and High-Resolution TEM Study"

Science **267**, 367 (1994).

N. Breuer, U. Stimming und R. Vogel

"Cluster Formation and Dissolution on Electrode Surfaces"

Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface (eds. A. A. Gewirth und H. Siegenthaler), S. 121-136 (Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1995).

N. Breuer, A. M. Funtikov, U. Stimming und R. Vogel

"In situ electrochemical STM imaging of roughened gold and platinum electrode surfaces"

Surface Science (im Druck).

N. Breuer, U. Stimming und R. Vogel

"Formation, Stability and Dissolution of Clusters on Electrodes Monitored by In-Situ STM"

Electrochimica Acta (im Druck).

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. U. Stimming am Institut für Energieverfahrenstechnik in der Forschungszentrum Jülich GmbH angefertigt.

An dieser Stelle möchte ich denjenigen danken, die mir bei der Erstellung dieser Arbeit geholfen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. U. Stimming für die interessante Themenstellung und die Betreuung während der Durchführung der Arbeit. Die mit ihm geführten Diskussionen haben mir nicht nur bei konkreten fachlichen Problemen geholfen, sondern auch im allgemeineren Sinne Lösungsstrategien für wissenschaftliche Probleme vermittelt.

Herrn Prof. Dr. K. Wandelt danke ich für die freundliche Übernahme des Korreferats.

Herr Dr. Roland Vogel hat mir durch seine Erfahrung auf dem Gebiet der in-situ Rastertunnelmikroskopie den Zugang zu den Themen Rastertunnelmikroskopie und Elektrochemie erleichtert und bei der Bewältigung vieler Probleme geholfen. Für seine hervorragende Betreuung und die freundschaftliche Arbeitsatmosphäre danke ich ihm herzlich.

Frau Andrea Marmann möchte ich für die fruchtbare Zusammenarbeit auf dem Gebiet der Kolloide und die vielen lebendigen Diskussionen danken.

Ich danke den Mitarbeitern aus den Werkstätten des Instituts für die gute Zusammenarbeit; insbesondere danke ich Herrn H. Capellmann für die ausgezeichnete Anfertigung der feinmechanischen Komponenten.

Ein großes Dankeschön gilt auch der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. M. T. Reetz am MPI für Kohlenforschung für die Präparation der ligandenstabilisierten Kolloide. Insbesondere danke ich Herrn Dr. Wolfgang Helbig und Herrn Stefan Quaiser für die Zusammenarbeit bei den TEM-Messungen.

Herrn Prof. Dr. Reginald Penner und seiner Arbeitsgruppe danke ich für die gastfreundliche Aufnahme an der University of California in Irvine. Die Kooperation hat mir einen guten Einstieg in die Nanotechnologie ermöglicht. In diesem Zusammenhang gilt mein Dank auch dem Deutschen Akademischen Austauschdienst für die Finanzierung dieses Aufenthalts.

Jül-3100
Juli 1995
ISSN 0944-2952